

# **INORGANIC CHEMISTRY**

**THIRD EDITION**

**Principles  
of structure  
and reactivity**

**James E. Huheey**


# **ДЖ. ХЬЮИ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Строение вещества  
и реакционная  
способность**

Перевод с английского  
Л. Ю. АЛИКБЕРОВОЙ, Н. И. КОЗЛОВОЙ, Н. С. РУКК,  
Е. В. САВИНКИНОЙ, А. А. ЦВЕТКОВА

Под общей редакцией  
докт. хим. наук проф. Б. Д. Степаина  
и канд. хим. наук доцента Р. А. Лидина



 **HARPER & ROW, PUBLISHERS, New York**  
Cambridge, Philadelphia, San Francisco,  
London, Mexico City, São Paulo, Sydney

**МОСКВА ХИМИЯ 1987**

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редакторов перевода . . . . .	10
Из предисловия автора . . . . .	12
<b>1. Введение. Предмет неорганической химии . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>2. Строение атома . . . . .</b>	<b>22</b>
2.1. Волновое уравнение . . . . .	22
2.2. Атом водорода . . . . .	26
Радialная составляющая волновой функции (26). Угловая составляющая волновой функции (29). Симметрия орбиталей (30).	
2.3. Многоэлектронный атом . . . . .	33
Спин электрона и принцип Паули (35). Электронные конфигурации атомов (35). Состояния атомов, символы термов и правило Хунда (38).	
2.4. Периодическая система элементов . . . . .	39
Экранирование (41). Размеры атомов (44).	
2.5. Энергия ионизации и сродство к электрону . . . . .	44
Контрольные вопросы . . . . .	51
<b>3. Модели химической связи. Ионная связь . . . . .</b>	<b>52</b>
3.1. Структурные типы кристаллических решеток . . . . .	54
3.2. Энергия ионной решетки . . . . .	56
3.3. Цикл Борна — Габера . . . . .	60
3.4. Ионные радиусы . . . . .	65
3.5. Упаковка кристаллических решеток . . . . .	73
3.6. Отношение ионных радиусов в кристаллических решетках . . . . .	75
3.7. Термодинамическое предсказание существования ионных соединений . . . . .	79
Контрольные вопросы . . . . .	80
<b>4. Модели химической связи. Ковалентная связь . . . . .</b>	<b>81</b>
4.1. Квантово-механическое объяснение молекулы водорода . . . . .	82
Метод валентных связей (82). Метод молекулярных орбиталей (84)	
4.2. Двухатомные молекулы . . . . .	87
Симметрия и перекрывание орбиталей (87). Двухцентровые молекулярные орбитали (89).	
4.3. Гибридизация атомных орбиталей . . . . .	97
4.4. Многоатомные молекулы . . . . .	101
Многоцентровые молекулярные орбитали (101). Резонанс (102). Образование л-связи по методу МО (105).	
4.5. Ковалентный характер преимущественно ионных связей . . . . .	106
4.6. Распределение зарядов в молекулах . . . . .	110
4.7. Электроотрицательность элементов . . . . .	114
4.8. Экспериментальные методы измерения зарядов атомов в молекулах . . . . .	123
Дипольные моменты (124). Ядерный квадрупольный резонанс (126). Ядерный гамма-резонанс (127). Ядерный магнитный резонанс (128). Инфракрасная спектроскопия (128). Рентгеноэлектронная спектроскопия (129). Рентгеноструктурный анализ (131).	
Контрольные вопросы . . . . .	131
<b>5. Твердое состояние . . . . .</b>	<b>132</b>
5.1. Предсказание структур ионных соединений . . . . .	132
5.2. Дефекты в кристаллах . . . . .	134
5.3. Проводимость ионных кристаллов . . . . .	137
5.4. Твердые вещества как проводники, диэлектрики и полупроводники . . . . .	140
Контрольные вопросы . . . . .	146

УДК 546 + 541.2

**Хьюи Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ./Под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1987. — 696 с.

На современном научном уровне изложены основы учений о строении атома, химической связи и строении молекул, о реакционной способности веществ в кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессах, периодичности свойств элементов и их соединений. Рассмотрены химия неорганических веществ в водных и неводных растворах, химия комплексных соединений, переходных элементов, в том числе лантаноидов и актиноидов, металлоорганических соединений, галогенов, благородных газов, модельных биологических систем и др.

Книга является переводом с третьего, исправленного и дополненного американского издания, вышедшего в 1983 г.

Для широкого круга химиков — инженерно-технических работников, научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов университетов и вузов.

Табл. 88. Ил. 377. Библиогр. список: 1153 назв.

X  $\frac{1802000000-003}{059(01)-87}$  3—87

© New-York, Harper and Row, third edition, 1983.

© Перевод на русский язык  
Издательство «Химия», 1987 г.

6. Строение и реакционная способность ковалентных соединений . . .	146
6.1. Предсказание геометрической формы молекул . . .	146
Молекулы без неподеленных пар электронов (146). Молекулы с неподеленными парами электронов (149). Правила предсказания геометрического строения молекул по Гиллеспи (158).	
6.2. Гибридизация атомных орбиталей и реальное строение молекул . . .	158
Эквивалентность гибридных орбиталей (158). Энергетика гибридизации (161). Изогнутые связи (164). Длина связей (165). Экспериментальные методы определения строения веществ (168).	
6.3. Некоторые реакции с участием ковалентных соединений . . .	168
Атомная инверсия (168). Псевдотворение по Берри (169). Нуклеофильное замещение (170). Радикальные реакции (170).	
Контрольные вопросы . . .	172
<b>7. Межмолекулярные взаимодействия . . .</b>	<b>173</b>
7.1. Радиусы атомов и межъядерные расстояния в молекулах . . .	173
Ван-дер-ваальсовы радиусы (173). Ионные радиусы (174). Ковалентные радиусы (174).	
7.2. Типы и энергия межмолекулярного взаимодействия . . .	176
Ион-дипольное взаимодействие (176). Диполь-дипольное взаимодействие (177). Взаимодействие постоянный диполь — наведенный диполь (178). Взаимодействие мгновенный диполь — наведенный диполь (178). Межмолекулярное отталкивание (179).	
7.3. Водородная связь . . .	180
7.4. Гидраты и клатраты . . .	184
7.5. Проявление межмолекулярных взаимодействий в свойствах веществ . . .	186
Температуры плавления и кипения (186). Растворимость (188).	
Контрольные вопросы . . .	191
<b>8. Кислоты и основания . . .</b>	<b>192</b>
8.1. Определение кислот и оснований . . .	192
Определение по Брэнстеду — Лаури (192). Определение по Луксу — Флуду (193). Теория сольво-систем (определение для системы растворителей) (194). Определение по Льюису (197). Определение по Усановичу (198). Обобщение концепции кислот и оснований (199).	
8.2. Измерение силы кислот и оснований . . .	203
8.3. Энергия и длина связей в аддуктах кислоты — основание . . .	209
8.4. Жесткие и мягкие кислоты и основания . . .	212
Контрольные вопросы . . .	221
<b>9. Химия водных и неводных растворов . . .</b>	<b>222</b>
9.1. Растворы в неводных растворителях . . .	223
Аммиак (223). Серная кислота (227). Апротонные растворители (231).	
9.2. Растворы-расплавы солей . . .	236
9.3. Электрохимия растворов . . .	241
Контрольные вопросы . . .	245
<b>10. Теория химической связи в комплексных соединениях . . .</b>	<b>246</b>
10.1. Метод валентных связей . . .	249
10.2. Теория кристаллического поля . . .	252
Слабое октаэдрическое поле (255). Сильное октаэдрическое поле (257). Тетраэдрическое поле (258). Энергия спаривания (260). Энергия расщепления (262). Доказательства наличия энергии СКП (266). Энергия стабилизации октаэдрического окружения (269). Тетрагональное искажение октаэдрического поля (272). Плоскоквадратное поле (279).	

10.3. Метод молекулярных орбиталей . . .	282
10.4. Модель углового перекрытия . . .	288
10.5. Образование $\pi$ -связей по методу молекулярных орбиталей . . .	294
10.6. Спектры поглощения комплексных соединений . . .	302
Диаграммы Оргела (310). Диаграммы Танаха — Сугано (311). Правила отбора (312). Спектры с переносом заряда (315).	
Контрольные вопросы . . .	317
<b>11. Строение комплексных соединений. Кинетика и механизм реакций . . .</b>	<b>318</b>
11.1. Комплексы с координационными числами 2 и 3 . . .	319
11.2. Комплексы с координационным числом 4 . . .	322
Тетраэдрические комплексы (322). Плоскоквадратные комплексы (323).	
11.3. Комплексы с координационным числом 5 . . .	324
11.4. Комплексы с координационным числом 6 . . .	333
Искажение идеальной октаэдрической симметрии (333). Тригонально-призматические комплексы (335). Геометрическая изомерия октаэдрических комплексов (337). Оптическая изомерия октаэдрических комплексов (338). Абсолютная конфигурация комплексов (339). Стереоселективность и конформация хелатных циклов (343).	
11.5. Комплексы с координационными числами выше 6 . . .	345
Координационное число 7 (345). Координационное число 8 (346). Координационные числа выше 8 (347).	
11.6. Изомерия связей . . .	348
11.7. Другие виды изомерии . . .	356
Ионизационная (ионная) изомерия (356). Сольватная (гидратная) изомерия (356). Координационная изомерия (356).	
11.8. Структурные равновесия комплексов . . .	357
11.9. Хелат-эффект . . .	358
11.10. Реакции замещения в плоскоквадратных комплексах. Закономерность <i>транс</i> -влияния . . .	363
11.11. Реакции замещения в октаэдрических комплексах . . .	371
11.12. Окислительно-восстановительные реакции . . .	379
11.13. Фотохимические реакции . . .	382
Контрольные вопросы . . .	384
<b>12. Химия переходных элементов . . .</b>	<b>385</b>
12.1. Химия элементов скандия — цинк . . .	388
12.2. Химия тяжелых переходных элементов . . .	393
12.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений переходных элементов в водном растворе . . .	395
Контрольные вопросы . . .	404
<b>13. Химия металлорганических соединений . . .</b>	<b>405</b>
13.1. Карбонилы металлов и родственные соединения . . .	406
Карбонилы (406). Карбонилат-ионы (413). Карбонилводородные соединения (415). Карбонильные изолиобальные фрагменты (417).	
13.2. Нитрозилы металлов . . .	419
13.3. Комплексы с молекулярным азотом . . .	423
13.4. Металлоцены . . .	425
13.5. Комплексы с ароматическими циклополиенами . . .	438
13.6. Комплексы с неароматическими олефиновыми и ацетиленовыми лигандами . . .	443
13.7. Каталитические свойства металлорганических соединений . . .	451
Реакции окислительного присоединения (452). Реакции внедрения (453). Каталитические реакции с синтез-газом (455). Гомогенный и гетерогенный металлокомплексный катализ (457).	
13.8. Стереохимически нежесткие молекулы . . .	458
Контрольные вопросы . . .	464

14. Неорганические цепи, циклы, клетки и кластеры . . . . .	465	18.4. Биохимия железа . . . . .	592
14.1. Неорганические цепи . . . . .	465	18.5. Микроэлементы в биологических системах . . . . .	595
Катенация и катенасоединения (465). Гетерокатенасоединения (467). Соединения включения (клатраты) (470). Изополианионы (475). Гетерополианионы (478).		18.6. Биохимия неметаллов . . . . .	604
14.2. Циклические соединения . . . . .	480	18.7. Экологические аспекты действия неорганических веществ . . . . .	606
Боразин и боразаны (480). Фосфазены (483). Неорганические циклы с другими атомами (487). Неорганические гомоциклы (490).		<i>Контрольные вопросы</i> . . . . .	609
14.3. Клетки . . . . .	492	Приложение 1. Традиционные ионные радиусы . . . . .	610
Бораны (495). Карбораны (501).		Приложение 2. Симметрия и символы термов . . . . .	610
14.4. Кластеры металлов . . . . .	505	Приложение 3. Энергия и длина химических связей . . . . .	619
Двухъядерные кластеры (505). Трех- и четырехъядерные кластеры (510). Октаэдрические кластеры (511). Другие кластеры (512).		Приложение 4. Диаграммы Танабе — Сугано . . . . .	625
<i>Контрольные вопросы</i> . . . . .	513	Приложение 5. Энергия кислотно-основного взаимодействия . . . . .	627
15. Химия благородных газов и галогенов . . . . .	514	Приложение 6. Стандартные электродные (восстановительные) потенциалы в водном растворе при 25 °С . . . . .	630
15.1. Благородные газы . . . . .	515	Указатель элементов (642).	
Первые сведения о благородных газах (516). Устойчивые соединения благородных газов (517). Фториды благородных газов (518). Другие соединения благородных газов (522).		Приложение 7. Стандартные электродные (восстановительные) потенциалы в жидком аммиаке при 25 °С . . . . .	645
15.2. Галогены в положительных степенях окисления . . . . .	525	Приложение 8. Международная система единиц (СИ) . . . . .	647
Интергалогенные соединения (525). Анионгалогенаты (интергалогенат-ноны) (527). Соединения галогенов с кислородом (530). Катионгалогены (интергалогенкатионы) (533).		Приложение 9. Номенклатура неорганических веществ . . . . .	649
15.3. Галогениды и свободные галогены. Аномалия фтора . . . . .	535	Приложение 10. Сокращенные обозначения лигандов . . . . .	656
15.4. Астат . . . . .	537	Библиографический список . . . . .	657
15.5. Псевдогалогены . . . . .	538	<i>Предметный указатель</i> . . . . .	681
<i>Контрольные вопросы</i> . . . . .	538		
16. Лантанонды, актиноиды и последующие элементы . . . . .	540		
16.1. Свойства атомов и ионов . . . . .	540		
16.2. Комплексы и металлорганические соединения . . . . .	545		
16.3. Элементы, следующие за актиноидами . . . . .	551		
<i>Контрольные вопросы</i> . . . . .	553		
17. Периодические свойства элементов . . . . .	553		
17.1. Свойства элементов первого и второго периодов . . . . .	554		
17.2. Свойства элементов третьего и последующих периодов . . . . .	557		
Образование $\sigma$ - и $\pi$ -связей с участием $d$ -орбиталей (557). Образование $\pi$ -связей с участием $p$ -орбиталей (563). Вторичная периодичность (566).			
<i>Контрольные вопросы</i> . . . . .	569		
18. Неорганическая химия в биологических системах . . . . .	569		
18.1. Порфириновые комплексы металлов. Фотосинтез и дыхание . . . . .	570		
Порфириновые циклы (570)). Хлорофилл (572). Цитохромы (575). Ферредоксины и рубредоксины (575). Другие окислительно-восстановительные биореагенты (576). Гемоглобин и миоглобин (577). Строение и механизм действия гемоглобина (580).			
18.2. Ферменты . . . . .	583		
Витамины В <sub>12</sub> (583). Строение и действие ферментов (585). Ингибирование ферментов (587).			
18.3. Фиксация азота . . . . .	590		
Лабораторные методы связывания азота (590)). Фиксация азота в природе (591).			

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Настоящая книга является переводом (с некоторыми сокращениями и исправлениями) американского учебника для высшей школы по курсу неорганической химии.

Автор книги — профессор Джеймс Е. Хьюн из Мэрилендского университета (США) последовательно совершенствовал методику изложения и пополнял фактический материал в процессе нескольких переизданий. Перевод сделан с последнего, третьего издания (1983), и мы надеемся, представит интерес для советского читателя. Русское издание рекомендуется читателю в качестве монографии, но одновременно может служить хорошим дополнением к теоретическим разделам отечественных учебников и пособий по неорганической химии, поскольку содержание книги отвечает первой части программы курса «Неорганическая химия» для химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

Издательство «Химия» уже предпринимало издание переводной книги на эту тему (К. Дей, Дж. Селбин. Теоретическая неорганическая химия/Под ред. проф. К. В. Астахова, 1969, 1976 гг.), но объем указанной книги был значительно меньшим, изложение — более кратким, а фактический материал был основан на химической литературе 1950-х и начала 1960-х гг. Прошло уже достаточное время для того, чтобы суммировать данные развития химической науки за 1960-е и 1970-е годы.

К отличительным особенностям книги Дж. Хьюн и одновременно к ее несомненным достоинствам следует отнести весьма строгое (но сделанное в простой доступной форме) изложение теоретического материала (разд. 2—9) и освещение актуальных современных проблем неорганической химии (разд. 12—18). Обстоятельно представлена химия комплексных соединений (разд. 10, 11). При этом теоретические положения автор подтверждает широким набором химических свойств элементов и их соединений, в том числе недавно открытых и изученных. Отметим большой объем иллюстраций и вспомогательного материала, подкрепляющих выводы автора. Библиографический список схватывает литературу до конца 1982 г.

Приложения содержат достаточно полные сводки данных об энергиях и длинах связей, восстановительных потенциалах, симметрии молекул и символах термов, номенклатуре неорганических веществ.

Много внимания уделено в книге так называемым прикладным аспектам неорганической химии: применению неорганических веществ в качестве твердых электролитов, химических источников тока, катализаторов органических реакций, фиксаторов атмосферного азота, затронуты экологические проблемы химических производств.

В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы, обычно требующие размышления и творческого освоения материала, а часто и повторения предыдущих разделов.

Редакторы перевода книги Дж. Хьюн на русский язык, сохранив основное содержание, стиль и методологию книги, внесли необходимые, по их мнению, и диктуемые логикой изложения сокращения ввиду часто встречающихся в оригинале повторов содержания предыдущих разделов, заменили американскую терминологию и обозначения физико-химических величин на принятые в отечественной химической литературе, адаптировали к русскому языку номенклатуру неорганических веществ, исправили очевидные неточности, различные опечатки и ошибки, а также ввели ряд примечаний, которые должны способствовать лучшему пониманию содержания. Кроме того, редакторы сочли необходимым дополнить список библиографических ссылок работами на русском языке, что немаловажно для отечественного читателя, и одновременно исключили ссылки на весьма редкие в библиотеках СССР американские издания и на неопубликованные данные.

К сожалению, в книге Дж. Хьюн отсутствуют разделы по энергетике химических реакций и химическому равновесию; явны симпатии автора к примерам из органической химии; не затронута проблема нестехиометрических соединений и некоторые другие вопросы современной неорганической химии. Однако это не умаляет достоинств книги в целом.

Перевод разд. 1, 12 и Приложений выполнен мл. научн. сотр. Е. В. Савинкиной, разд. 2—4, 6 — канд. хим. наук Н. И. Козловой, разд. 5, 7—9, 14, 17 — канд. хим. наук доцентом Л. Ю. Аликберовой, разд. 10, 11 — канд. хим. наук Н. С. Рукк, разд. 13, 15, 16, 18 — канд. хим. наук доцентом А. А. Цветковым.

Б. Д. Степин  
Р. А. Лидин

При написании этой книги я пытался представить неорганическую химию не как законченный раздел знаний, а как развивающуюся увлекательную область исследований. Без сомнения, мой энтузиазм и равнодушие к предмету повлияли на характер представляемой читателю информации. Я надеюсь, что читатель оценит разнообразие областей, которые объединены одним общим названием «неорганическая химия».

Границы неорганической химии, по мнению ведущих специалистов-неоргаников, трудно определить. Она простирается от физической химии до органической химии и биохимии.

На мой взгляд, учебник по традиционному курсу «Введение в неорганическую химию» не может быть энциклопедией. Многие проблемы, рассмотренные в книге, весьма актуальны и еще дискуссионны. При изложении материала больше внимания уделено тому, чтобы осветить разные аспекты неорганической химии, а не исчерпывающе рассмотреть предмет. Чтобы дать студентам верное представление о свойствах неорганических веществ и реакциях между ними, я базировался на принципах химической связи и строения молекул, помимо этого в книге содержится достаточное количество чисто «описательной» химии. В третьем издании усилено внимание к окислительно-восстановительным свойствам соединений с использованием диаграмм Латимера, весьма полезных в этом случае, хотя ими и пренебрегают в последнее время.

Книга рассчитана на студентов, имеющих самую разную подготовку: как уже знакомых с физической, органической и даже с неорганической химией, так и на тех, для которых это будет первой встречей с неорганической химией или мало соприкасавшихся с теорией связи в других курсах химии. Для последних введены разделы 2—4 об основах атомного и молекулярного строения веществ с точки зрения химика-неорганика. Хорошо подготовленные читатели могут их быстро просмотреть, как обзорный раздел, чтобы закрыть пробелы в своих знаниях, а затем перейти к разделам 5—7, включающим новый материал по твердому состоянию, строению и реакционной способности ковалентных соединений, межмолекулярным взаимодействиям и др.

Разделы 8—11 представляют сердце неорганической химии — это теория кислотно-основного равновесия, химия растворителей и координационная химия. Последующие пять разделов книги совершенно независимы друг от друга. Они содержат обзор новейших достижений химии отдельных групп элементов (благородных газов, галогенов, переходных элементов, семейств лантаноидов и актиноидов), химии металлоорганических соединений, неорганических цепных и циклических соединений, кластеров и др.

Раздел 17 трактует периодические свойства элементов, а последний раздел 18 посвящен развивающейся бионеорганической химии.

В книге использована система единиц СИ. Все литературные ссылки привязаны непосредственно к тексту. Я не думаю, что это может отвлечь студентов, наоборот, это приучит их к тому стилю, которым написаны научные обзоры, монографии, статьи и доклады.

Бывают ситуации, когда и профессор сомневается в своих знаниях: когда он входит в аудиторию к пылким студентам и когда садится писать книгу. Особенно удручает тот факт, что при всем желании проявить творчество и оригинальность, 99 % материала прямо или косвенно заимствуется из предыдущей литературы и у коллег. Я в долгу у такого количества друзей, которые помогли мне в моих усилиях, что просто физически невозможно перечислить их имена.

Всем им приношу свою глубочайшую благодарность.

**Джеймс Е. Хьюи**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### ПРЕДМЕТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Обычно учебные пособия по курсу неорганической химии начинаются с вопроса: что такое неорганическая химия? — вопроса, на который нельзя кратко ответить. Удачным можно признать такое определение: «неорганическая химия — это экспериментальное исследование и теоретическая интерпретация свойств и реакций всех элементов и всех их соединений, кроме углеводородов и большинства их производных».

В этом разделе сделана попытка определить неорганическую химию на основе тех теорий и тех соединений, которые изучают химики-неорганики. Некоторым из учений, таким, как учение о Периодическом законе, более 100 лет, но тем не менее они и в настоящее время составляют теоретическую основу неорганической химии. Другие области, такие, как бионеорганическая химия, появились лишь несколько лет назад. Большинство соединений, рассматриваемых в этой области химии, синтезированы или достаточно хорошо изучены только в последние десять лет. Для краткости в этом разделе рассмотрено лишь ограниченное число примеров, и, конечно, можно было выбрать иные.

Углубленное освоение основных химических принципов — одна из задач курса неорганической химии. К сожалению, в процессе обучения невозможно выучить все сразу. Впрочем, нет худа без добра, потому что человек учится всю жизнь, и нет ничего более скучного, чем существовать без новых открытий и неожиданностей. Возьмите, например, Периодическую систему элементов. Составленная Д. И. Менделеевым практически в современной форме в 1869 г., она содержит огромное количество информации в небольшом объеме. Это наиболее полезный инструмент, доступный химику, особенно химику-неорганику, для систематизации его знаний. Поэтому ее изучают в высшей школе, начиная с первого курса. Однако в одном курсе невозможно изучить всё о 108 элементах\*, составляющих Периодическую систему, а попытки упростить и обобщить столь обширный материал часто приводят к неправильным или неполным представлениям. В процессе обучения постоянно расширяются и совершенствуются знания, формируется способность распознавать небольшие различия в химических явлениях. Какой элемент более электроотрицателен, кремний или свинец? Какой элемент имеет большее сродство к электрону, кислород или сера? Если

\* В 1982 г. группой физиков под руководством Г. Мюнценберга (г. Дармштадт, ФРГ) синтезированы атомы 109 элемента. — *Прим. ред.*

Вы выберете кремний, то вступите в горячий спор со многими химиками-неорганиками, а если укажете на кислород — без сомнения, Вы ошиблись! Экспериментальные измерения ясно показывают, что сродство к электрону у серы выше. Почему во вводимом курсе неорганической химии приведено это кажущееся противоречие в основополагающих принципах? Физический мир, оказывается, не так прост, но это не делает его менее логичным или менее интересным. Следовательно, мы должны больше работать, чтобы разгадывать его природу и получать при этом большее моральное удовлетворение.

Первая химическая частица, которая здесь будет обсуждена, — пербромат-ион  $\text{BrO}_4^-$  (рис. 1.1, а). Хотя перхлорат- и периодат-ионы известны довольно давно, пербромат-ион до последнего времени не удавалось получить. Трудность получения не уникальна для  $\text{BrO}_4^-$ . Некоторые другие частицы, содержащие элементы четвертого периода Периодической системы в высших степенях окисления, или неизвестны, или неустойчивы, хотя более тяжелые и легкие аналоги известны. Например,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{SbCl}_5$  хорошо изучены, а  $\text{AsCl}_5$  — плохо. Многие попытки получить пентахлорид мышьяка из  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$  не удавались, и лишь недавно он был синтезирован. Далее, оксид  $\text{SeO}_3$  гораздо менее термически устойчив, чем  $\text{SO}_3$  или  $\text{TeO}_3$ . Энергия связи  $\text{Se}-\text{X}$  меньше, чем ожидается при интерполяции значений энергии для  $\text{S}-\text{X}$  и  $\text{Te}-\text{X}$ . Поэтому большинство химиков было удивлено, что пербромат все-таки был синтезирован, несмотря на его очевидную неустойчивость. Интересно отметить, что, хотя химики не были уверены, может ли пербромат существовать, не было никаких сомнений относительно его формы. Если этот ион существует, он, конечно, должен быть тетраэдрическим.

Другая интересная молекула — тетраоксид ксенона  $\text{XeO}_4$  (рис. 1.1, б). В некоторых отношениях он похож на пербромат-ион и изоэлектронен устойчивой, хорошо известной частице — метапериодат-иону  $\text{IO}_4^-$ . Первое устойчивое соединение благородного газа было выделено лишь в 1962 г., но еще ранее тетраоксид ксенона был охарактеризован как изоэлектронный известным межгалогенным соединением и галогенкислородным соединением, а  $\text{XeF}_4$  (рис. 1.1, в) — как изоэлектронный и

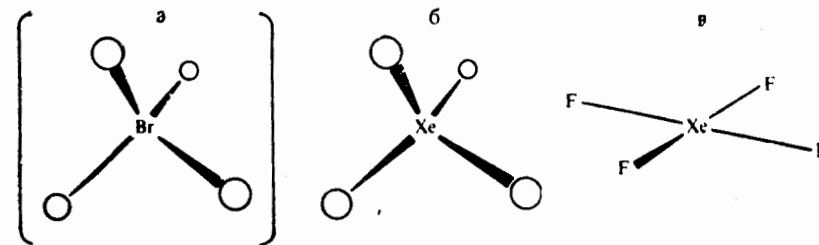


Рис. 1.1. Строение пербромат-иона  $\text{BrO}_4^-$  (а), тетраоксида ксенона  $\text{XeO}_4$  (б), тетрафторида ксенона  $\text{XeF}_4$  (в)



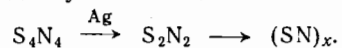
изоструктурный тетрафтороидат(III)-иону  $[IF_4]^-$ . Это не означает, что химия благородных газов идентична химии галогенов, но подчеркивает, что химическая связь в соединениях благородных газов имеет ту же природу, как и в соединениях других элементов.

Второе сходство между соединениями благородных газов и пербромат-ионом заключается в том, что они являются удобными окислителями для синтеза некоторых трудно получаемых материалов. Единственным побочным продуктом при использовании фторидов ксенона в качестве окислителей и источников фтора является газообразный ксенон, что значительно упрощает очистку продукта. Даже пербромат-ион довольно легко получается при использовании  $XeF_2$ . Дифторид криптона можно использовать для синтеза  $AuF_5$ , другого трудно доступного соединения.

Открытие соединений благородных газов (Н. Бартлетт, 1962) несомненно оказало большое воздействие на дальнейшее развитие химической науки.

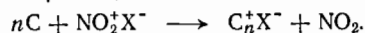
Успешный синтез этих соединений был предопределен проницательным умом и тщательным прогнозом Бартлетта. Подобным образом Р. Найхолм предсказал существование моноаурита цезия  $Cs^+Au^-$ , но лишь через десять лет был предложен практический способ получения этого соединения, содержащего одноатомный анион  $Au^-$ .

Одним из наиболее интересных и неожиданных было открытие полимерного нитрида серы  $(SN)_x$ , который получается довольно просто и из доступных веществ:



Можно ожидать, что полимер, состоящий из атомов неметаллических элементов, будет напоминать полиэтилен  $(CH_2)_x$  и другие характерные полимеры. В некоторых отношениях это так и есть, но он обладает и некоторыми уникальными свойствами. Например, он имеет вид металла и проводит электрический ток так же хорошо, как металлическая ртуть. Более того, при охлаждении почти до абсолютного нуля он становится сверхпроводником. Нужно отметить, что эти свойства проявляются только в очень чистом материале, полученном из предельно чистых исходных веществ.

Материалы даже с более низким электрическим сопротивлением могут быть получены из совершенно непохожих веществ. Так, хотя графит является проводником, его электропроводность невысока — ниже металлической проводимости. При действии солей нитроила  $NO_2^+X^-$  (где  $X = BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-$  и  $SbF_6^-$ ) на графит протекает реакция



Катион нитроила восстанавливается до диоксида азота, который выделяется в виде красно-коричневого газа. Анион  $X^-$  внедр-

яется между слоями атомов углерода. Образующееся соединение имеет электропроводность даже выше, чем металлическая ртуть, но не из-за внедрившихся анионов, а благодаря катионным зарядам, или «дыркам», в полостях графита.

Одним из разделов химии, в которых в последние годы проводятся активные теоретические исследования, является учение о химической связи, что вызвано все растущим разнообразием синтезируемых соединений. Связь между теорией и практикой, стимулирующая их взаимное развитие, проходит через стадии: 1) синтеза новых соединений; 2) выявления несоответствия полученных веществ известным схемам химической связи; 3) развития теории применительно к новым соединениям; 4) использования модернизированной теории для синтеза других новых веществ и характеристики их свойств.

Примером углубленного развития теории химической связи является изучение строения аниона  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ . Одинарная, двойная и тройная связи часто использовались для объяснения строения органических и неорганических молекул, но четверная связь не встречалась. Некоторые свойства аниона  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ , такие, как диамагнетизм, короткое расстояние  $Re-Re$  и заслоненная конформация, подтвердили наличие квадрупольной (четверной) связи в этой частице (рис. 1.2). Этот ион — лишь один пример из широкой области химии кластеров, содержащих связи металл—металл.

Не все открытия связаны с недавно синтезированными соединениями, а также с использованием дорогостоящего оборудования. Ацетат хрома(II) известен с 1844 г., и его синтез долгое время рекомендовали в курсах препаративной неорганической химии для проверки мастерства техники лабораторных работ. Синтез заключается в восстановлении  $Cr^{3+}$  амальгамой цинка и осаждении коричнево-красных кристаллов избытком ацетат-ионов. Однако, даже если осадок для удаления следов

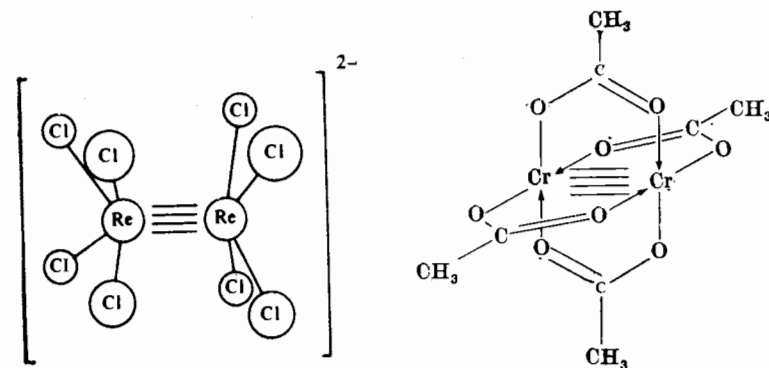


Рис. 1.2. Строение октахлородиренат(III)-иона

Рис. 1.3. Строение ацетата хрома(II)



влаги тщательно промыт такими растворителями, как этанол и диэтиловый эфир, продукт самопроизвольно окисляется до соединения Cr(III) и коричнево-красные кристаллы превращаются в серо-зеленый порошок. Недавно было обнаружено, что в молекуле  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  имеется четверная связь (рис. 1.3).

Два примера комплексов металлов, называемых «сэндвичевыми», представлены на рис. 1.4. Ферроцен  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , открытый в 1951 г., является типичным примером металлоценов. Ряд довольно интересных соединений типа «сэндвичевых» получен при замене циклопентадиенильного ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) кольца на карборановый многогранник типа «клетка» (рис. 1.4, б). Пример комплекса представлен на рис. 1.4, в. Сходство этого комплекса с молекулой ферроцена заключается в том, что орбитали иона  $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$  напоминают таковые в циклопентадиенильном ионе. В карборан-ионах атомы бора часто имеют координационное число 5 или 6 (т. е. они «связаны» с 5 или 6 соседними атомами) и тем не менее располагают только тремя валентными электронами, достаточными для образования только трех «нормальных» связей. Возникающая здесь проблема прямо противоположна проблеме связей в соединениях благородных газов. В последних, как кажется, имеется слишком много валентных электронов, так как атомы благородных газов уже имеют заполненные октеты. В гидридах бора, наоборот, слишком мало валентных электронов (только три на атом бора), чтобы образовывать четыре, пять или шесть связей. Тем не менее оба типа связывания можно сегодня объяснить с позиций единой теории химической связи.

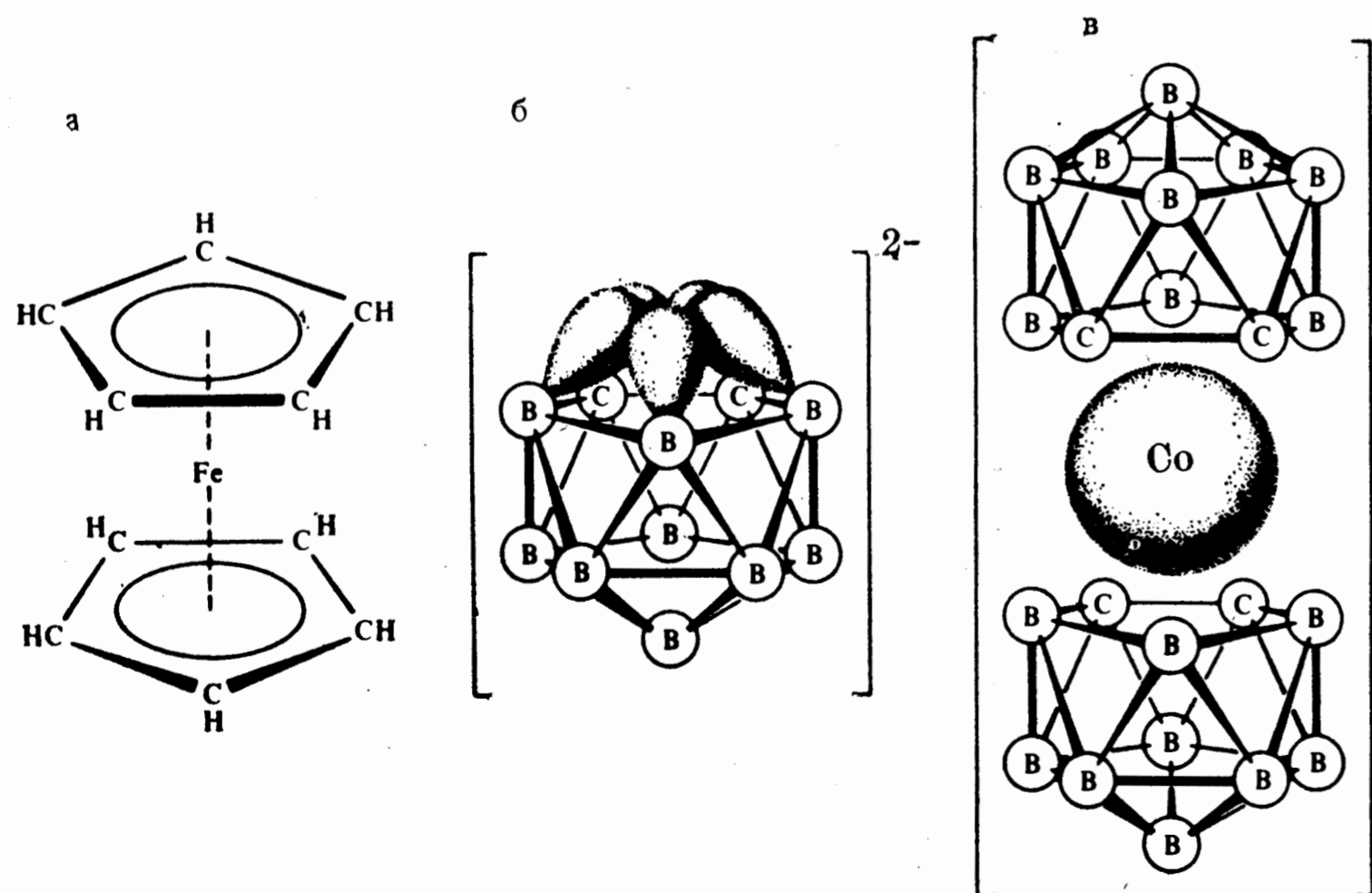
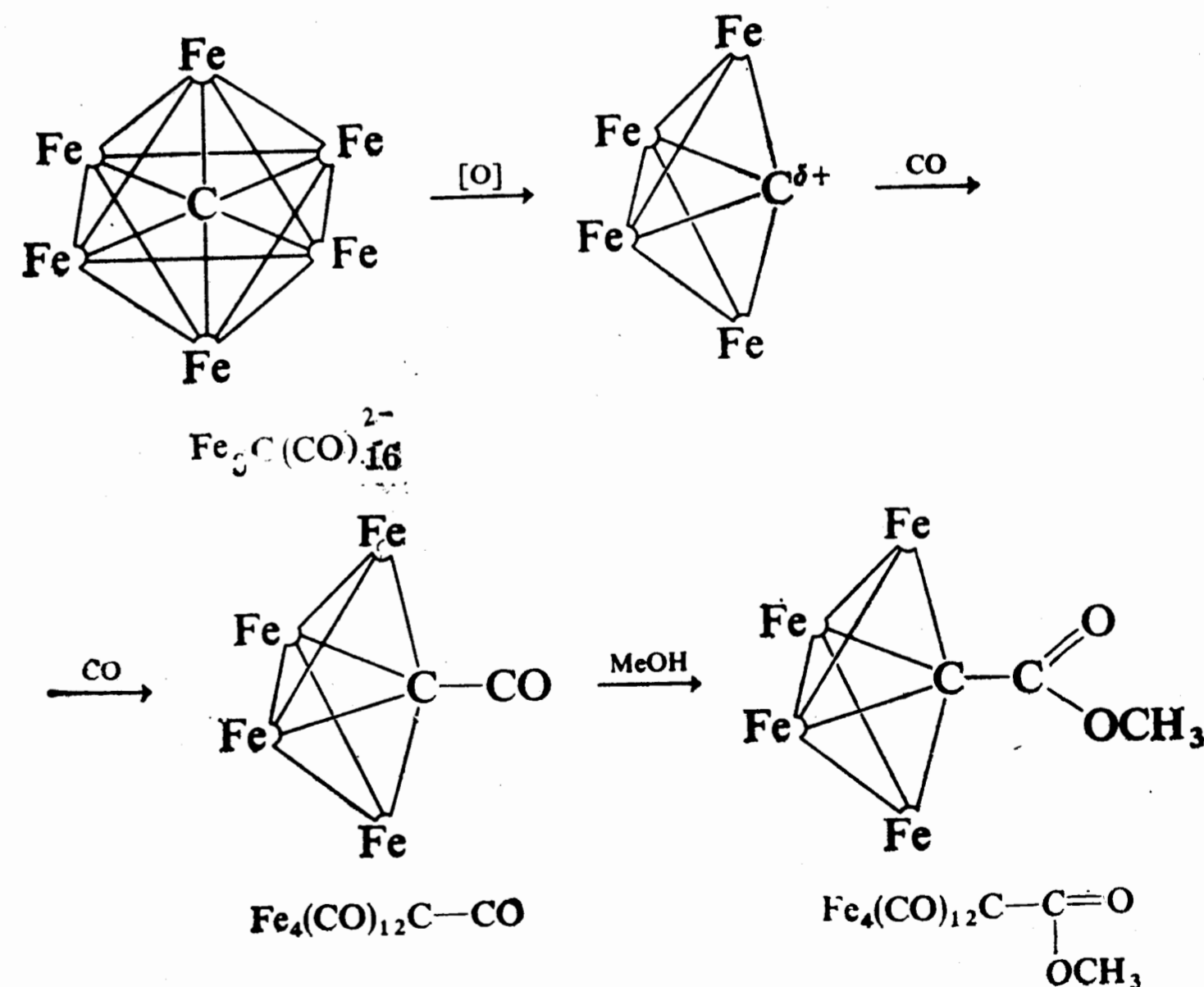
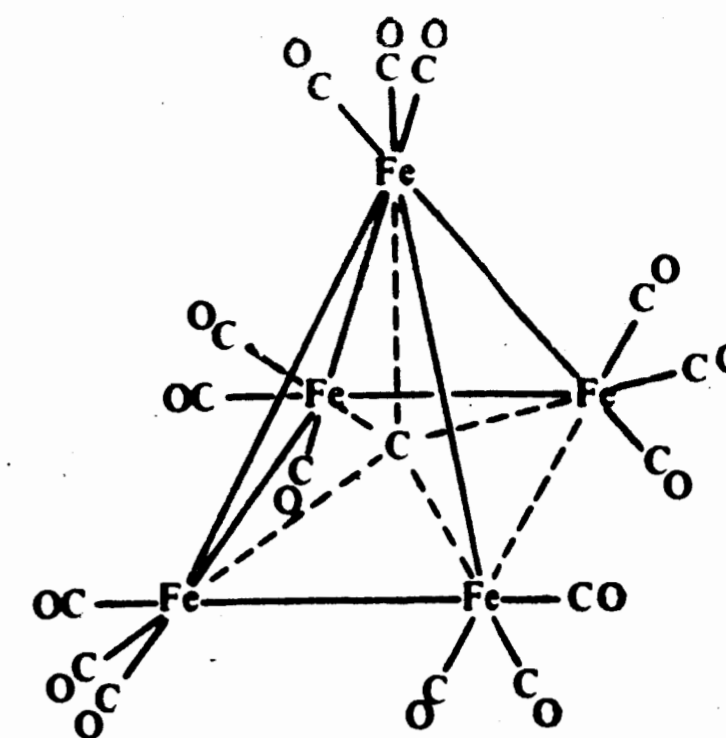


Рис. 1.4. Строение сэндвичевых соединений [1]:

а — ферроцен  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ; б — карборан-ион  $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$  (показана теоретическая ориентация орбиталей, участвующих в образовании комплексов); в — металлокарборан-ион  $[\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$

Рис. 1.5. Строение карбида 15-карбонилпентажелеза  $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$

Необычные связи и строение имеет соединение, показанное на рис. 1.5. Строение представленной частицы вполне «нормальное» для многоядерного карбонильного соединения, за исключением того факта, что атом углерода, находящийся в центре основания квадратной пирамиды, построенной из атомов железа, имеет координационное число, равное пяти, и, по-видимому, является пентавалентным. (Хотя классическая органическая химия не признает такую валентность углерода, современная неорганическая химия часто использует его как пентавалентный, например, в  $\text{CH}_5^+$ , так и трехвалентный, например, в карбокатионах\*.) Пентавалентность атома углерода в этом комплексе не является уникальной. Известны даже шестивалентные атомы углерода, например, в анионе  $\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}^{2-}$ , который может быть окислен до карбонилкарбида со строением типа «бабочки», служащего моделью в металлорганическом катализе\*\*:



\* Карбокатионы, карбониевые ионы — ионы состава  $\text{RR}'\text{R}''\text{C}^+$ , где R, R', R'' — различные радикалы — Прим. ред.

\*\* Для упрощения записи в пространственных формулах группы CO у атомов Fe опущены.

Большинство кластеров, образованных металлами, не содержат необычных по валентности атомов углерода, подобных приведенным выше. Например, кластеры  $[Rh_{13}(CO)_{24}H_{5-n}]^{n-}$  (где  $n = 2,3$ ) построены из остова кристаллической решетки металлического родия, связанного с молекулами монооксида углерода. Тем не менее они разнообразны по геометрическим формам и образуют полиэдры всех конфигураций и размеров, что подвергает тем самым теорию химической связи проверке на универсальность. Интерес к кластерным соединениям не только теоретический как к соединениям с необычной структурой. Они нашли и практическое применение. Так, в Техасе (США) введен в строй завод, способный производить более 100 000 т в год уксусной кислоты из метанола и монооксида углерода с использованием родийорганического катализатора. Использование катализаторов такого типа становится все более актуальным из-за недостатка нефти и высоких цен на нее.

Наиболее важным из промышленных неорганических синтезов, требующих катализатора, является синтез аммиака из азота и водорода по методу Габера. Сегодня даже при использовании наилучшего искусственного катализатора для проведения этого процесса необходимы высокие температура и давление. Тем не менее существует возможность найти еще более эффективный катализатор, ибо известно, что клевер фиксирует атмосферный азот при комнатных температуре и давлении. Вот почему многие современные исследования направлены на изучение процессов, относящихся к пограничной области биохимии и неорганической химии.

Последнее рассматриваемое здесь соединение, гемоглобин, как может показаться, выходит за границы неорганической химии. Гемоглобин (рис. 1.6) содержит железо (в каждой молекуле — четыре атома железа), а химия железа — это, конечно, предмет исследований химика-неорганика. Более того, гемоглобин — великолепный пример комплексного соединения, образованного металлом и лигандом, в данном случае — гигант-

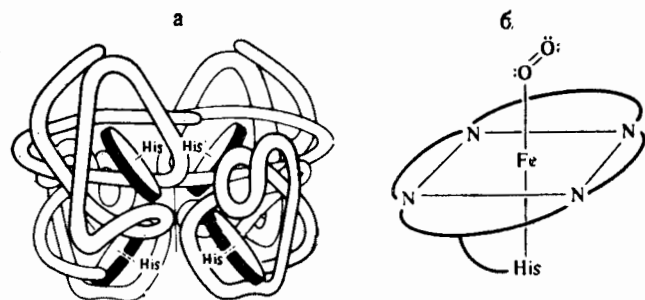
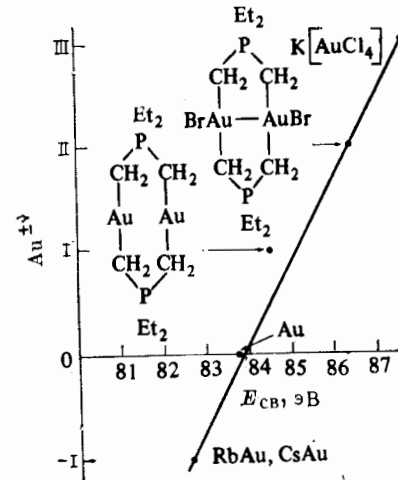


Рис. 1.6. Молекула гемоглобина (а) — биохимическая частица и гем-группа (б) — неорганическая частица, отвечающая за перенос кислорода (His — гистидин)

Рис. 1.7. Зависимость энергии связи  $E_{св}$  атома золота от его степени окисления  $\pm v$  (по данным электронной спектроскопии для химического анализа [2])



ской молекулой белка, в которой четыре атома азота в порфириновом кольце и один от аминокислоты, гистидина, связывают каждый атом железа. Своеобразие молекулы гемоглобина заключается в том, что каждый атом железа может присоединить еще один лиганд — молекулу кислорода. Этот процесс необходим для поддержания жизни высших организмов. Он довольно сложный, и до конца еще не познан. Известно, что молекула гемоглобина жадно поглощает кислород в легких, богатых им, и так же легко отдает его в тканях. Однако неизвестно другое — как эта молекула «узнает», когда ей нужно поглощать (координировать) кислород и когда его отдавать.

Название этой книги подразумевает, что два важных аспекта неорганической химии (в действительности химии вообще) — это строение и реакционная способность. Подобная двойственность известна в физике (статика и динамика) и в нашей повседневной жизни (*status quo*\* и перемены). Какие свойства атомов и молекул должны определять строение и реакционную способность молекул? Очевидно, строение индивидуальных атомов будет определять их валентные возможности, а последние будут обуславливать строение молекул и структуру кристаллов. Статическая структура, в свою очередь, является важным фактором возможной реакционной способности молекул при образовании новых соединений.

Для объяснения реакционной способности веществ необходимо также оценить роль энергии, поскольку каждая «статическая» молекула образовалась в результате какой-то реакции («динамического» процесса). Поэтому вторым фактором, имеющим фундаментальное значение, является энергия и ее влияние на направление реакции, в ходе которой стабилизируются одни вещества и дестабилизируются другие.

Проведенный краткий обзор строения некоторых неорганических молекул, конечно, не охватывает всю область неорганической химии. Строение молекул — это лишь один ее аспект; кинетика и термодинамика — другие, не менее важные. Большое

\* Статус кво (лат.) — существующее в данный момент положение, состояние. — Прим. ред.

значение имеют и экспериментальные методы, такие, как ИК-, УФ-, ЯКР- и ЯМР-спектроскопия, которые применяются в кинетических, термодинамических и структурных исследованиях. В качестве простого примера на рис. 1.7 приведена зависимость энергии связи атома золота от его степени окисления. Корреляция показывает, что степень окисления золота в монооксидах равна (—I).

В таком кратком введении лишь намечены пути понимания строения и реакционной способности неорганических веществ. В последующих разделах изложены основные учения в этой области химии, которая с равным вниманием рассматривает поведение как самых простых химических объектов (атомов, молекул типа  $SO_2$  и  $PF_5$ ), так и сложных — комплексных, металлорганических и бионеорганических систем.

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

На протяжении XIX века развитие химии шло в основном по пути корреляции большого числа различных фактов посредством газовых законов, представлений о валентности и сходных эмпирических соотношений. Неорганическая химия несколько десятилетий развивалась только на основе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако знаний о действительном строении атома, базировавшихся на Периодическом законе, не было.

В начале XX века (1911) Резерфорд предложил (на основании опытов, проведенных в его лаборатории Гейгером и Марсденом) ядерную модель атома с почти полной концентрацией массы в относительно малом объеме. Классическая (ньютонова) механика, которая хорошо описывает движение макрообъектов, оказалась бессильной перед проблемами микромира. В ходе решения этих проблем в физике такие ученые, как Планк, Эйнштейн и Бор, открыли путь к пониманию строения атома и химической связи. В свое время их работы являлись фундаментальными для развития теорий атомного и молекулярного строения, в настоящее время они представляют большей частью лишь исторический интерес.

### 2.1. ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Развитию современной неорганической химии во многом способствует широкое использование спектроскопических методов.

Атомы водорода при возбуждении испускают электромагнитное излучение с определенным набором длин волн (атомный спектр водорода см. в табл. 2.1). Серии линий спектра названы именами их открывших ученых: серия Лаймана (ультрафиолетовая область), серия Бальмера (видимая область), серии Пашена, Брэкетта и Пфунда (инфракрасная область). В 1885 г. Бальмер установил, что частоты спектральных линий серии пропорциональны одному изме-

Таблица 2.1. Атомный спектр водорода

Серия спектральных линий	Длина волны, нм	Волновое число, $см^{-1}$	$n_2$	$n_1$	Серия спектральных линий	Длина волны, нм	Волновое число, $см^{-1}$	$n_2$	$n_1$
Лаймана	93,8	106 600	6	1	Пашена	954,6	10 470	8	3
	95,0	105 300	5	1		1005,0	9 950	7	3
	97,3	102 800	4	1		1093,8	9 142	6	3
	102,6	97 480	3	1		1281,8	7 801	5	3
	121,6	82 260	2	1		1875,1	5 333	4	3
Бальмера	397,0	25 190	7	2	Брэкетта	2630	3 800	6	4
	410,2	24 380	6	2		4050	2 470	5	4
	434,0	23 040	5	2	Пфунда	7400	1 350	6	5
	486,1	20 570	4	2					
	656,3	15 240	3	2					

няющемуся целому числу\*. Ридберг позднее показал, что эта зависимость есть частный случай более общей формулы, применимой ко всем линиям спектра водорода ( $n$  — числа натурального ряда):

$$\tilde{\nu} = 109\,677 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ где } n_2 > n_1$$

Например, если  $\tilde{\nu} = 15\,240 \text{ см}^{-1}$ , то  $n_2 = 3$  и  $n_1 = 2$ , если  $\tilde{\nu} = 20\,570 \text{ см}^{-1}$ , то  $n_2 = 4$  и  $n_1 = 2$  и т. д.

Очевидно, что серия Лаймана состоит из частот с  $n_1 = 1$  и  $n_2 = n_1 + 1$ ;  $n_1 + 2$ ; ... Аналогично для серии Бальмера  $n_1 = 2$ , серии Пашена  $n_1 = 3$ , серии Брэкетта  $n_1 = 4$  и для серии Пфунда  $n_1 = 5$ . Волновые числа, указанные в выше приведенных примерах, отвечают линиям серии Бальмера, которые наблюдались Фраунгофером в видимой части спектра Солнца. Они возникают, когда атомы внешней холодной атмосферы Солнца поглощают фотоны. Открытие гелия и произошло при случайном наблюдении в солнечной хромосфере подобного излучения [1].

На основании спектроскопических наблюдений Нильс Бор в 1913 г. попытался объяснить поведение атомов в рамках простой динамической модели. Эта модель с успехом объяснила спектр атома водорода в отсутствие магнитного поля. В магнитном поле спектр атома водорода усложняется (эффект Зеемана), и для объяснения такого спектра Зоммерфельд модифицировал первоначальную модель Бора. Для многоэлектронных атомов оказалось необходимым ввести дополнительные уточнения, поэтому сама модель стала очень сложной.

В 1924 г. Луи де Бройль предположил для электрона корпускулярно-волновую природу (дуализм), что подтвердилось экспериментально при изучении дифракции электронов на кристалле. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга оказалось невозможным описать корпускулярно-волновые свойства электрона с такой точностью, чтобы они удовлетворяли модели Бора. Это послужило причиной поисков дальнейших путей для изучения строения атома.

В 1926 г. Шрёдингер предложил волновое уравнение, носящее теперь его имя. Это уравнение описывает поведение электрона тем же путем, каким классическая механика характеризует макроскопические частицы. Волновое урав-

\* Частота электромагнитных колебаний  $\nu$  обратно пропорциональна длине волны  $\lambda$ :  $\nu = c/\lambda$ , где  $c$  — скорость распространения электромагнитных волн в вакууме, равная  $3,00 \cdot 10^8$  м/с. Частоты электромагнитных колебаний имеют очень большие значения, поэтому вместо них часто используют величину, обратную длине волны, — волновое число  $\tilde{\nu}$  ( $см^{-1}$ ).

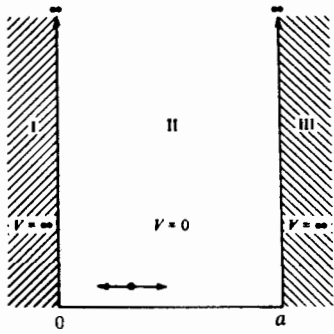


Рис. 2.1. Частица в одномерном ящике: I и III — внешняя среда (без частицы); II — область свободного движения частицы

нение для электрона в трехмерном пространстве имеет вид

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0, \quad (2.1)$$

где  $\Psi$  — волновая функция;  $x, y, z$  — координаты;  $m$  — масса электрона;  $h$  — постоянная Планка;  $E$  — полная энергия электрона;  $V$  — потенциальная энергия электрона.

Решением волнового уравнения является волновая функция  $\Psi$ . Для реальных волн значение функции  $\Psi$  соответствует амплитуде волны, что не имеет физического смысла по отношению к электрону как к частице. Но подобно тому, как интенсивность световой волны определяется квадратом амплитуды, вероятность нахождения частицы в определенном объеме пространства пропорциональна квадрату ее волновой функции.

В общем случае точное решение волнового уравнения для атома является весьма сложным или даже почти невозможным. Подход к решению можно показать на примере более простой проблемы — движение частицы в одномерном ящике. Такая частица лишь отдаленно напоминает электрон, движение которого ограничено трехмерным пространством атома, но аналогична электрону в линейной молекуле, где он может свободно двигаться вдоль всей молекулы.

Рассмотрим частицу в одномерном ящике (рис. 2.1). В областях I и III (вне ящика) потенциальная энергия бесконечна (частица не может покинуть ящик), а внутри ящика потенциальная энергия частицы равна нулю. Классическая механика предсказывает, что в этих условиях частица имеет одинаковую вероятность пребывания в любой точке внутри ящика, а ее кинетическая энергия может принимать любое значение.

Для проверки этих предсказаний подставим соответствующие значения потенциальной энергии  $V$  в одномерное волновое уравнение:

$$\text{область I, III } (V = \infty) \quad \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \infty) \Psi = 0 \quad (2.2)$$

$$\text{область II } (V = 0) \quad \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - 0) \Psi = 0 \quad (2.3)$$

и наложим следующие ограничения на волновую функцию  $\Psi$ : а) однозначность, поскольку вероятность нахождения частицы должна быть пропорциональна  $\Psi^2$  (если функция не однозначна, то в данной точке частица будет иметь две или более различные вероятности нахождения, что физически невозможно); б) конечность, поскольку конечно значение вероятности ( $\Psi^2$ ); в) непрерывность, что свойственно всем реальным волнам.

В областях I и III единственным значением  $\Psi$ , которое удовлетворяет уравнению (2.2), является  $\Psi = 0$  (для любого другого значения  $\Psi$  левая часть уравнения будет равна бесконечности). Для области II необходимо найти решение, которое удовлетворяет уравнению (2.3) и дает значения  $\Psi = 0$  в точках  $x = 0$  и  $x = a$ . Решение, удовлетворяющее приведенным выше ограничениям для волновой функции, может быть следующим:

$$\Psi = A \cos \beta x + B \sin \beta x. \quad (2.4)$$

При  $A = 0$  имеем:

$$\Psi = B \sin (\pi n x / a), \quad (2.5)$$

где  $n$  — некоторое целое число [2].

Комбинируя уравнения (2.5), (2.2) и (2.3), получаем разрешенные уровни энергии для частицы в одномерном ящике:

$$\beta^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}, \quad (2.6)$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}. \quad (2.7)$$

Аналогично, для трехмерного ящика имеем:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2.8)$$

Рассмотрение волнового поведения частицы в ящике приводит к следующим выводам. Во-первых, в противоположность предсказаниям классической механики вероятность нахождения частицы в любой точке внутри ящика непостоянна и зависит от  $x$ . Более того, вероятность нахождения частицы в выделенном объеме ящика зависит от энергии частицы (рис. 2.2). Во-вторых, разрешенными являются только определенные значения энергии, зависящие от числа  $n$  для одномерного ящика. Нулевая энергия ( $n = 0$ ) запрещена, так как в противном случае  $\Psi = 0$  и решение становится тривиальным — вероятность нахождения частицы также равна нулю ( $\Psi^2 = 0$ ) и, следовательно, сама частица не существует. Энергия частицы возрастает пропорционально  $n^2$  в соответствии с уравнением (2.7). В-третьих, каждая степень свободы частицы в трехмерном ящике должна иметь свое число  $n$ , а именно  $n_x, n_y$  и  $n_z$  [ср. уравнения (2.7) и (2.8)]. Таким образом, для описания полной энергии электрона в трехмерном атоме необходимо ввести три разных числа  $n$ ; эти числа называются квантовыми числами.

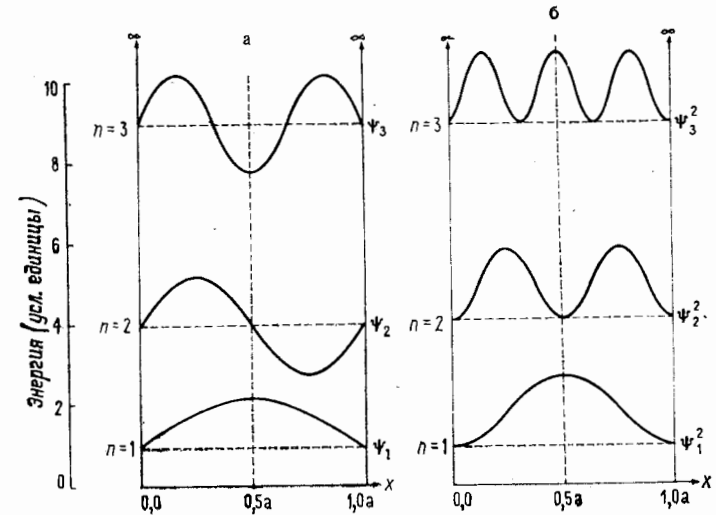


Рис. 2.2. Волновые функции (а) и функции распределения вероятности нахождения частицы в одномерном ящике (б) [2].

Горизонтальные пунктирные линии соответствуют энергии, не зависящей от  $x$  для каждого значения  $n$



## 2.2. АТОМ ВОДОРОДА

Для атома водорода решение уравнения Шрёдингера является возможным и не особенно трудным. Интерес представляет не сам метод решения, а результат, но все же отметим, что метод решения весьма напоминает тот, который был использован для описания поведения частицы в ящике (у атома водорода «ящик» — это объем пространства с наклонными потенциальными «стенками»). Граничные условия, налагаемые на волновую функцию в этом случае, следующие: а) однозначность, б) непрерывность, в) стремление к нулю в бесконечности, так как размеры атома должны быть конечны, г) нормированность, т. е. равенство единице суммарной вероятности (определенности) нахождения электрона в объеме атома.

Решение волнового уравнения для атома водорода включает три квантовых числа  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  (ср. с решением для трехмерного ящика), каждое из которых имеет определенный набор разрешенных значений. Решение, найденное для конкретного набора  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , называется *собственной функцией* и соответствует одной *атомной орбитали* водорода. Полное графическое изображение решения волнового уравнения будет, таким образом, четырехмерным, с тремя пространственными координатами (декартовыми  $x$ ,  $y$ ,  $z$  или полярными  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ) и четвертой координатой — функцией  $\Psi$ . Поэтому волновую функцию  $\Psi$  часто разделяют на три составляющие, каждая из которых — функция только одной пространственной переменной; при использовании полярных координат электрона по отношению к ядру волновая функция принимает выражение

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (2.9)$$

В этом уравнении  $R(r)$  является радиальной составляющей, а произведение  $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  — угловой составляющей волновой функции.

**Радиальная составляющая волновой функции.** Радиальные составляющие для первых трех атомных орбиталей водорода имеют следующий вид [3—5]:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad R = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (1s\text{-орбиталь})$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \quad R = \left( \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (2s\text{-орбиталь})$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \quad R = \left( \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \quad (2p\text{-орбиталь})$$

где  $Z = 1$  — порядковый номер водорода;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $a_0 = 52,9$  пм — радиус Бора, который считается в волновой механике наиболее вероятным расстоянием электрона от ядра атома,  $a_0 = h^2/(4\pi^2mq^2)$  ( $h$  — постоянная Планка;  $m$  и  $q$  — масса и заряд электрона).

Для атомов элементов с  $Z > 1$  точное решение уравнения Шрёдингера оказывается математически невозможным; в качестве первого приближения при решении уравнения для многоэлектронных атомов используют «водородопо-

добные» радиальные составляющие, пренебрегая межэлектронным отталкиванием (см. разд. 2.3). Обозначив выражение для всех констант, входящих в приведенные выше уравнения, буквой  $K$  с индексом  $1s, 2s, 2p$ , получаем:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad R = K_{1s} e^{-Zr/a_0} \quad (1s\text{-орбиталь})$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \quad R = K_{2s} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (2s\text{-орбиталь})$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \quad R = K_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \quad (2p\text{-орбиталь})$$

Отметим две особенности радиальных составляющих волновых функций. Во-первых, каждой из них свойственно экспоненциальное затухание (математически сходное с затуханием излучения радиоизотопов), причем для радиальной составляющей при  $n = 2$  характерно более медленное затухание, чем при  $n = 1$ , и в общем оно пропорционально  $e^{-Zr/na_0}$ . Отсюда следует, что значения радиусов атомных орбиталей (точнее, наиболее вероятных радиусов) возрастают с увеличением  $n$  (рис. 2.3). Во-вторых, у многих радиальных составляющих (начиная с  $2s$ -орбитали) имеется узел; действительно, при  $r = 2a_0/Z$  получаем  $R = 0$ , что и означает перемену знака радиальной составляющей. В общем,  $s$ -орбитали имеют  $(n - 1)$  узлов,  $p$ -орбитали имеют  $(n - 2)$  узлов и т. д.

Вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома, как указывалось выше, пропорциональна квадрату волновой функции и, следовательно, квадрату радиальной составляющей этой функции. Представим

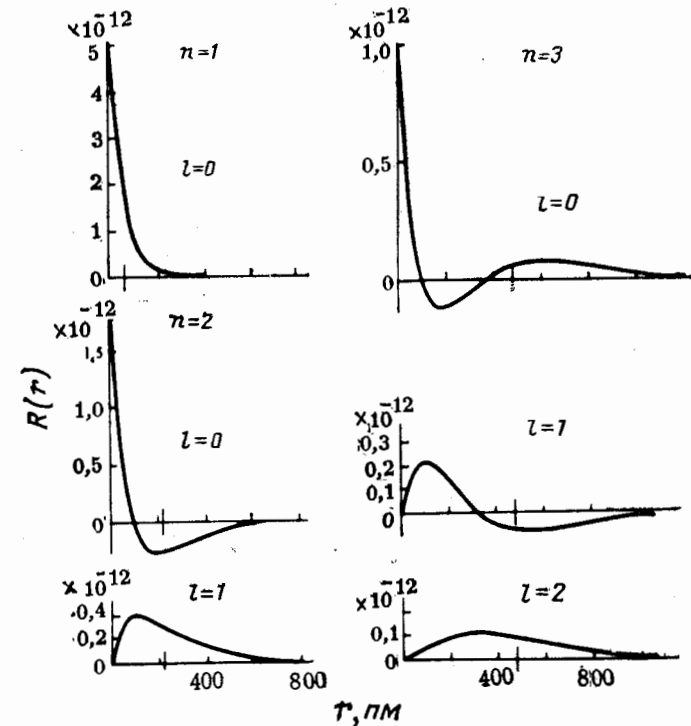


Рис. 2.3. Радиальные составляющие собственных функций атома водорода для  $n = 1, 2, 3$  [6]

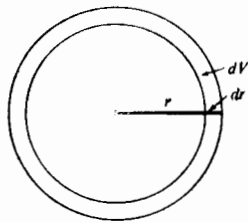


Рис. 2.4. Объем сферического слоя толщиной  $dr$

электронное пространство атома как бы состоящим из отдельных слоев с толщиной  $dr$  и объемом  $dV$  (рис. 2.4). Объем всей сферы равен  $V = 4\pi r^2/3$ , отсюда  $dV = 4\pi r^2 dr$  и  $R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr$ . На рис. 2.5 показана зависимость вероятности нахождения электрона  $4\pi r^2 R^2$  в атоме водорода от расстояния до ядра  $r$ , отвечающая радиальным составляющим  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбиталей (ср. с рис. 2.3).

Очевидно, что при  $r = 0$  значение  $4\pi r^2 R^2 = 0$  (т. е. вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома равна нулю), при возрастании  $r$  значения  $R$  и  $4\pi r^2 R^2$  быстро приближаются к нулю (вероятность нахождения электрона на бесконечном расстоянии от ядра равна нулю) и в интервале  $0 < r < \infty$  значения  $R$  конечны и всегда существует такое значение расстояния  $r$ , при котором вероятность нахождения электрона ( $4\pi r^2 R^2$ ) максимальна для данной орбитали; это значение  $r$  для  $1s$ -орбитали атома водорода равно радиусу Бора  $a_0$ . Другими словами, значения  $4\pi r^2 R^2$  всегда положительны для любой орбитали, что соответствует физическому смыслу вероятности нахождения электрона в атоме.

Наличие узловых точек на графиках, представленных на рис. 2.3, отвечает нулевым значениям вероятности  $4\pi r^2 R^2$  для некоторых орбиталей (см. рис. 2.5), т. е. это показывает, что электрон не может находиться на том конечном расстоянии от ядра, где на графике проходит узел. Конечно, рассмотрение электрона в классической физике как макрочастицы этого его свойства не объясняет. Однако электрон в квантовой механике — это не только частица, но и волна, а узлы у волн всегда существуют.

Электрон как волна присутствует одновременно на всех конечных расстояниях от ядра (кроме узлов, если они есть), но с разной вероятностью. Иначе говоря, электронная плотность (обусловленная электроном данной орбитали) на разных расстояниях от ядра различна. Дирак развил далее эту теорию, соединив ее с теорией относительности [7—9] и ввел понятие о спине электрона, который снимает вырождение у электронов, находящихся на орбиталях с данным значением  $l$ . Современное рассмотрение поведения электрона в атоме базируется на нерелятивистской квантовой механике ввиду простоты матема-

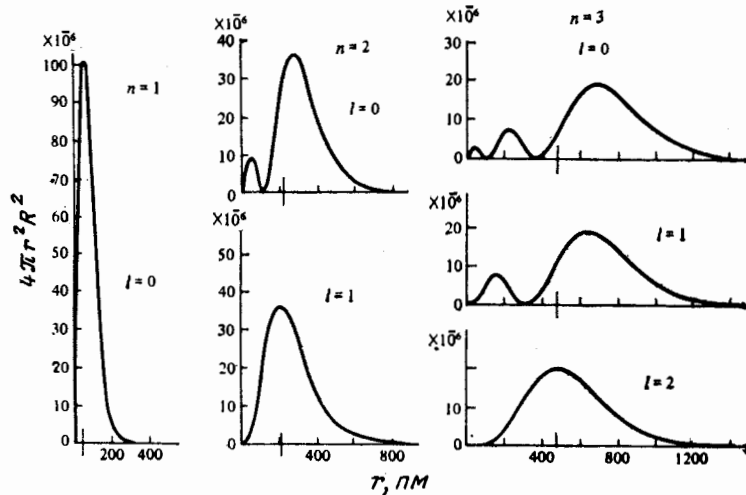


Рис. 2.5. Функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода для  $n = 1, 2, 3$  [6]

тического аппарата и малых ошибок, вносимых за счет пренебрежения релятивистскими эффектами [10].

Наличие малых максимумов вероятности для некоторых орбиталей (см. рис. 2.5) оказывает некоторое влияние на образование химических связей. Известно, что перекрывание атомных орбиталей в областях с малой электронной плотностью является неблагоприятным, а узлы в значительной мере ослабляют ковалентную связь. Например, долго не могли синтезировать пербромат-ион  $\text{BrO}_4^-$ , и принципиальную невозможность существования этого иона объясняли наличием узла  $4d$ -орбитали. Но ион  $\text{BrO}_4^-$  был получен [11], а последующие точные расчеты показали, что обычно узлы находятся очень близко к ядру и вносят только некоторый вклад в ослабление связи (и в увеличение трудности получения вещества). Из рис. 2.3 и 2.5 следует, что электронная плотность для  $s$ -орбиталей вблизи ядра выше, чем для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей того же энергетического уровня. Говорят, что  $s$ -электроны обладают большим проникающим действием к ядру, поэтому, например, энергия ионизации для  $s$ -электронов всегда значительно больше, чем для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов того же уровня. Этим и определяется последовательность энергетических уровней многоэлектронных атомов (см. разд. 2.3 и 2.4).

**Угловая составляющая волновой функции.** Угловая составляющая волновой функции определяет форму электронного облака орбиталей ( $s, p, d, f$ ) и их ориентацию в пространстве; она не зависит от главного квантового числа  $n$ . Некоторые примеры угловых составляющих волновых функций:

$$l = 0, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = [1/(4\pi)]^{1/2} \quad (s\text{-орбиталь})$$

$$l = 1, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = [3/(4\pi)]^{1/2} \cos\theta \quad (p_z\text{-орбиталь})$$

$$l = 2, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = [5/(16\pi)]^{1/2} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (d_{z^2}\text{-орбиталь})$$

Угловые составляющие для  $s$ - и  $p_z$ -орбиталей проиллюстрированы рис. 2.6. Для  $s$ -орбитали произведение  $\Theta\Phi$  не зависит от угла. Следовательно, его графическое изображение в трехмерном пространстве будет сферически симметричным. Для  $p_z$ -орбитали — это уже две касающиеся сферы, ориентированные вдоль оси  $z$ ; угловые составляющие волновых функций для  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей идентичны ей по форме, но ориентированы вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно. Подробное обсуждение  $d$ - и  $f$ -орбиталей проведено ниже (см. разд. 10 и 16) при рассмотрении комплексных соединений. Здесь только отметим, что графически угловая составляющая для  $d$ -орбитали имеет 4 «лепестка», а для  $f$ -орбитали — 6 «лепестков».

Вероятность нахождения электрона передается квадратом функции  $\Psi^2$ , следовательно, и  $\Theta^2\Phi^2$ . Графическое изображение квадрата угловой составляющей для различных орбиталей изменяется по-разному. Для  $s$ -орбитали оно не

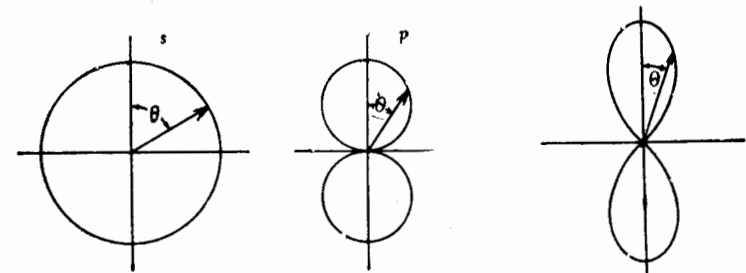
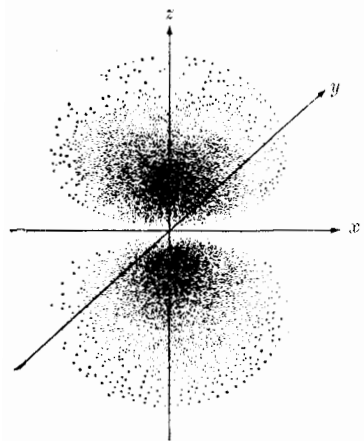


Рис. 2.6. Угловая составляющая волновой функции для водородоподобных орбиталей

Рис. 2.7. Функция углового распределения вероятности для водородоподобной  $p$ -орбитали

Рис. 2.8. Наглядное изображение электронной плотности для водородоподобной 2p-орбитали



изменяется по форме, поскольку графическое изображение самой функции сферически симметричное. Однако для p- и d-орбиталей графическое изображение угловой составляющей становится более вытянутым (рис. 2.7). Вероятность нахождения электрона в некотором направлении от ядра передается значением вектора при выбранном угле  $\theta$ . Рис. 2.6 и 2.7 не имеют прямого физического смысла, т. е. никоим образом не являются физическими «картинками» атомных орбиталей. Они представляют собой лишь графики математических функций и наряду с рис. 2.3 и 2.5 дают информацию о вероятностном распределении электронной плотности.

Атомные орбитали лишь математически передаются функциями  $\Psi^2$  и, таким образом, являются геометрическим образом последних. Рис. 2.8 и 2.9 иллюстрируют общую вероятность нахождения данного электрона в атоме, объединяющую как радиальную, так и угловую составляющую, причем рис. 2.8 является более наглядным, а рис. 2.9 количественно более точным [13].

**Симметрия орбиталей.** На рис. 2.10 показаны угловые составляющие волновой функции для s-, p- и d-орбиталей. На «лепестках» указаны знаки угловых составляющих волновых функций. Например, для  $p_z$ -орбитали при  $\theta = 90^\circ$  имеем значе-

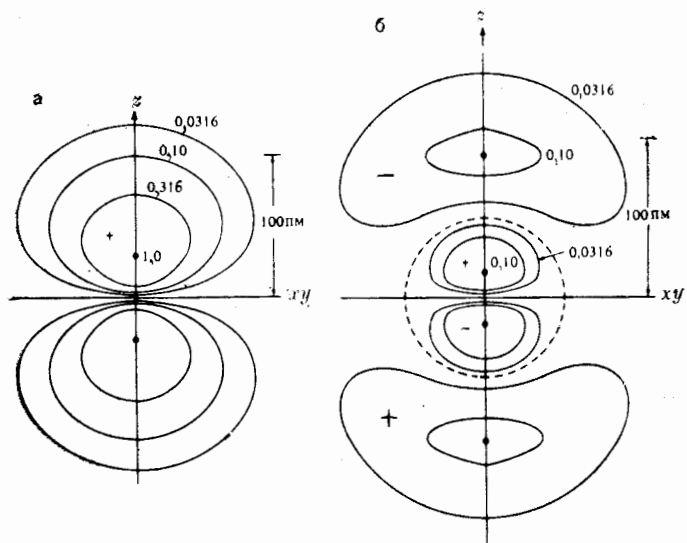


Рис. 2.9. Контурное изображение электронной плотности для водородоподобной  $2p_z$ -орбитали атома углерода (а) и  $3p_z$ -орбитали атома хлора (б) [12]. Знаки + и - относятся к волновой функции  $\Psi$ ; узловые поверхности: для а плоскость  $xy$ , для б плоскость  $xz$  и сфера радиусом 52 пм (показана пунктиром)

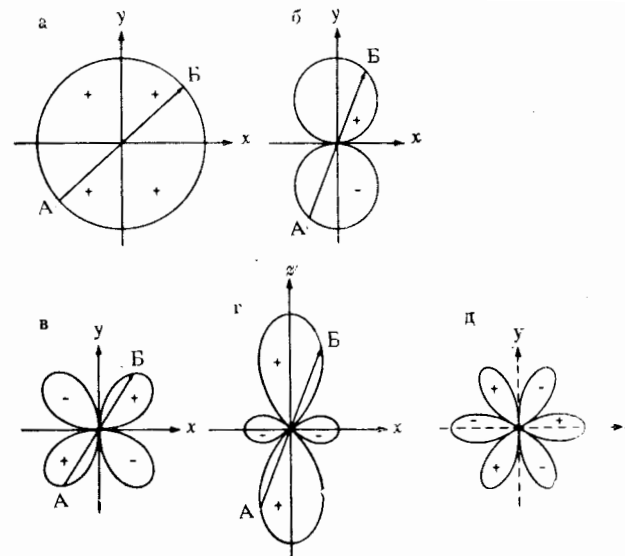


Рис. 2.10. Угловые составляющие волновых функций для некоторых орбиталей и типы симметрии: а — s-орбиталь, четная симметрия; б — p-орбиталь, нечетная симметрия; в —  $d_{xy}$ -орбиталь, четная симметрия; г —  $d_{z^2}$ -орбиталь, четная симметрия; д —  $f_{xy}(x^2 - 3y^2)$ -орбиталь, нечетная симметрия

ние  $\cos \theta = 0$ , а при  $90^\circ < \theta < 270^\circ$  значение  $\cos \theta$  отрицательно. Эти знаки будут учитываться в дальнейшем при обсуждении перекрывания атомных орбиталей.

Различают четную (*gerade*, нем.) и нечетную (*ungerade*, нем.) симметрию орбиталей. Если при переходе от точки А (см. рис. 2.10) к точке В на противоположной по отношению к центру стороне поверхности знак угловой составляющей не меняется, симметрия орбитали будет четной (*g*-симметрия); таковы s- и d-орбитали. В противном случае симметрия орбитали будет нечетной (*u*-симметрия); таковы p- и f-орбитали (см. Приложение 2). Отметим еще раз, что знаки на рис. 2.9 и 2.10 относятся к значениям угловых составляющих волновых функций, тогда как вероятность нахождения электрона везде положительна. Последняя передает физическую сущность атома, а знак функции приобретет значение в комбинации орбиталей при их перекрывании [14].

Энергетические уровни атома водорода однозначно определяются квантовым числом\*  $n$ :

$$E_n = -\frac{2\pi^2mq^4}{n^2h^2} \quad (2.10)$$

Главное квантовое число  $n$  может принимать произвольные положительные целые значения от единицы до бесконечности:

\* Это верно только в нерелятивистской теории.



$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . Самое низкое значение энергии уровня (отрицательное по знаку и наибольшее по модулю) отвечает наименьшему значению  $n$  ( $n = 1$ ); далее с увеличением  $n$  энергия уровней возрастает. При  $n = \infty$  электрон уже не связан с атомом, и ему, как свободной частице, можно приписать любое произвольное значение кинетической энергии.

Орбитальное квантовое число  $l$  является мерой орбитального углового момента электрона и определяет форму орбитали. Разрешенные значения  $l$  изменяются от нуля до  $(n - 1)$ :  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ . Формам орбиталей присвоены буквы:  $s, p, d, f, g, h, \dots$ , отвечающие значениям  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ . Буквы  $s, p, d, f$  взяты из спектроскопии (начальные буквы названий серий спектральных линий), а остальные буквы следуют в алфавитном порядке.

Для орбиталей с  $l > 0$  имеется  $(2l + 1)$  способа, которыми орбиталь данной формы может быть ориентирована в пространстве. В отсутствие магнитного поля все ориентации вырождены, т. е. неразличимы по энергии. Наложение магнитного поля снимает вырождение орбиталей одинаковой формы. В этом случае значения углового момента будут различными вдоль разных осей, что соответствует разной ориентации одинаковых по форме орбиталей в пространстве. Число таких ориентаций — это магнитное квантовое число  $m_l$ , значения которого изменяются от  $-l$  до  $+l$  через нуль:  $m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$ . Следовательно, для  $l = 1$  имеется три значения  $m_l = -1, 0, +1$  и возможны три ориентации  $p$ -орбиталей:  $p_x, p_y$  и  $p_z$ , т. е. вдоль осей  $x, y$  и  $z$  соответственно. Аналогично для  $l = 2$  ( $d$ -орбитали) имеется пять значений  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ , а для  $l = 3$  ( $f$ -орбитали) — семь значений  $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ \*. Интересно отметить, что хотя только  $s$ -орбиталь сферически симметрична, сложение трех  $p$ -орбиталей, пяти  $d$ -орбиталей и семи  $f$ -орбиталей также приводит к сферической симметрии (теорема Унсольда). Конечно, в многоэлектронных атомах с большим числом заполненных орбиталей можно ожидать мгновенного появления «выступов» электронного облака, но общее распределение электронной плотности сферически симметрично.

В соответствии с вышесказанным существует некоторое множество наборов  $n, l$  и  $m_l$ , каждое из которых определяет собственную функцию (орбиталь) атома водорода, а именно:

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	1s-орбиталь
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	2s-орбиталь
$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1, 0, +1$	2p <sub>x, y, z</sub> -орбитали
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	3s-орбиталь

\* Значение  $m = 0$  отвечает  $p_z$ - и  $d_z$ -орбитали; остальные значения  $m$  нельзя однозначно отнести к конкретным орбиталиям, например приписать  $p_x$ -орбитали значение  $m = -1$ , а  $p_y$ -орбитали — значение  $m = +1$  [15, 16].

$n = 3$	$l = 1$	$m_l = -1, 0, +1$	3p <sub>x, y, z</sub> -орбитали
$n = 3$	$l = 2$	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	3d <sub>z<sup>2</sup>, x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, xy, xz, yz</sub> -орбитали
$n = 4$	$l = 0$	$m_l = 0$	4s-орбиталь

и т. д.

Подведем некоторые итоги.

1. Для данного атома чем меньше значение  $n$ , тем более устойчива (более низка по энергии) его орбиталь.

2. Существует  $n$  форм орбиталей в  $n$ -м энергетическом уровне, например, третий энергетический уровень состоит из  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

3. Существует  $(2l + 1)$  орбиталей каждой формы, например, одна  $s$ -, три  $p$ -, пять  $d$ - и семь  $f$ -орбиталей, что отвечает числу значений  $m_l$  для данного значения  $l$ .

4. Радialная составляющая волновой функции имеет  $(n - l - 1)$  узлов, например, 3s-орбиталь имеет два узла, 4d-орбиталь — один узел и т. д.

### 2.3. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ

Как указано выше, атом водорода — единственный атом, для которого волновое уравнение Шрёдингера решено точно. Решение волнового уравнения возможно и для одноэлектронных ионов, т. е. ионов, изоэлектронных водороду, таких, как He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> и Be<sup>3+</sup>. Атом следующего за водородом элемента — гелия состоит из ядра и двух электронов, между которыми проявляются следующие взаимодействия: притяжение первого электрона ядром, притяжение второго электрона ядром и отталкивание между электронами. Математическое описание взаимодействия ядра и электронов в атоме гелия — это пример проблемы взаимодействия трех тел в классической физике, которая не имеет точного решения.

Введение приближений при рассмотрении относительно простого атома гелия позволяет провести расчет, по мере же возрастания числа электронов в атомах последующих элементов трудоемкость расчета становится чрезмерной. Для многоэлектронных атомов используются различные методы введения приближений, из которых наилучшие результаты дает метод самосогласованного поля, или метод Хартри—Фока. Он заключается в выборе каких-либо приемлемых значений волновых функций для каждого электрона в атоме, за исключением одного, в расчете эффекта взаимодействия ядра и всех остальных электронов с выбранным электроном и в расчете так называемой улучшенной волновой функции этого электрона. Затем выбирается второй электрон (расчет ведут с учетом улучшенной волновой функции первого электрона) и рассчитывается улучшенная волновая функция для него и т. д. до тех пор, пока не получат улучшенные функции для всех электронов. Затем весь цикл расчетов повторяют, исходя из улучшенных значений

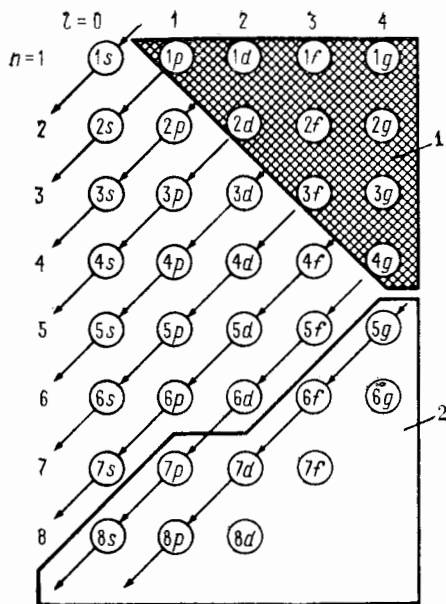


Рис. 2.11. Порядок заполнения электронами подуровней в многоэлектронных атомах [20]:  
1—область несуществующих подуровней;  
2—область подуровней, остающихся незаполненными у всех элементов

волновых функций, и получают дальнейшее улучшение волновых функций. Такие расчеты повторяют до тех пор, пока улучшение волновых функций не прекратится, т. е. волновые функции всех электронов не станут самосогласованными.

Подобные расчеты для атомов различных элементов показывают, что орбитали в многоэлектронных атомах не сильно отличаются от орбиталей атома водорода. Главное отличие состоит в некоторой

сжатости орбиталей из-за влияния большого заряда ядра по сравнению с зарядом ядра атома водорода; эти орбитали и называются водородоподобными.

Найдено, что в пределах одного энергетического уровня (при данном значении  $n$ ) энергия подуровней в зависимости от  $l$  увеличивается в ряду  $s < p < d < f$ . Для высоких энергетических уровней различия в энергии подуровней достаточно велики, так что один уровень может проникать в другой, например,  $6s < 5d \approx 4f < 6p$ . Поскольку энергия атомных орбиталей зависит от порядкового номера элемента и для различных орбиталей вклад взаимодействия ядро—электрон различен, кажется, что единой последовательности энергетических подуровней быть не может [17—19]. Однако это не так; вот подходящей ко всем элементам порядок увеличения энергии подуровней (*принцип минимума энергии*):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d$$

Так, последний, девятнадцатый электрон в атоме калия может заполнить либо  $3d$ -, либо  $4s$ -орбиталь; в соответствии с вышеприведенным рядом электрон выбирает  $4s$ -орбиталь, что и подтверждается экспериментом. Следует обратить внимание на неопределенность записи  $4f \approx 5d$  и  $5f \approx 6d$ . Рис. 2.11 иллюстрирует приведенный выше порядок увеличения энергии подуровней. Позже будет показано, что у одних элементов ниже по энергии оказывается  $4f$ -подуровень, а у других  $5d$ -подуровень, то же самое наблюдается для  $5f$ - и  $6d$ -подуровней; по-

этому соответственно изменяется порядок заполнения подуровней в атомах разных элементов.

**Спин электрона и принцип Паули.** Как было показано выше, для описания атомной орбитали, т. е. пространства, в котором может находиться электрон в атоме, необходимо иметь три квантовых числа. Чтобы полностью описать систему «электрон в атоме», нужно ввести четвертое, *спиновое квантовое число*  $m_s$ , поскольку электрон обладает собственным магнитным моментом, который квантуется по направлению параллельно или противоположно приложенному магнитному полю\*. Магнитный момент определяется выражением

$$\mu = 2,00 \sqrt{s(s+1)}, \quad (2.11)$$

где  $s = \sum m_s$

Магнитный момент измеряется в магнетонах Бора  $\mu_B = eh/(4\pi m) = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ . Разрешенные значения спинового квантового числа:  $m_s = \pm 1/2$ . Для атома с двумя электронами их спины могут быть либо параллельны ( $s = 1$ ), либо направлены противоположно и, следовательно, взаимно погашены ( $s = 0$ ). В последнем случае говорят, что электроны спаренные. Атомы, имеющие только спаренные электроны ( $s = 0$ ), выталкиваются из магнитного поля. Такие атомы называются диамагнитными. Атомы, имеющие один или несколько неспаренных электронов ( $s \neq 0$ ), втягиваются в магнитное поле (парамагнитные атомы).

Электрон, имеющий такой же спин, как у другого электрона, сильно от него отталкивается и стремится занять другую область пространства (другую атомную орбиталь). Если же два электрона занимают одну и ту же орбиталь, они должны иметь противоположно направленные спины. Объединяя вышесказанное, сформулируем принцип Паули (принцип исключения, или принцип запрета): *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами*. Другими словами, на одной орбитали (при определенном наборе  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ ) может находиться максимум два электрона, имеющих спиновые квантовые числа  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ .

**Электронные конфигурации атомов.** Электронная конфигурация атома (распределение электронов по уровням и подуровням) может быть определена на основе принципа Паули и принципа минимума энергии.

В основном состоянии атома водорода электрон находится на низшей по энергии  $1s$ -орбитали. Спиновое квантовое число электрона может быть либо  $+1/2$ , либо  $-1/2$ . Вследствие этого следует ожидать случайного распределения спинов. Действительно, если поток атомного водорода ввести в магнитное поле, половина атомов отклоняется в одном направлении, а другая половина — в противоположном. Набор квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,

\* При релятивистском подходе решение волнового уравнения дает четыре квантовых числа.

$m_l, m_s$  для электрона на  $1s$ -орбитали атома водорода будет либо  $(1, 0, 0, +1/2)$ , либо  $(1, 0, 0, -1/2)$ . У атома гелия появляется второй электрон. Первые три квантовых числа для второго электрона аналогичны квантовым числам для электрона атома водорода (т. е. второй электрон также стремится занять низшую по энергии  $1s$ -орбиталь), но спин должен быть противоположен спину первого электрона. Набор квантовых чисел для двух электронов атома гелия будет  $(1, 0, 0, \pm 1/2)$ , а  $1s$ -орбиталь окажется заполненной парой электронов. Поэтому третий электрон в атоме лития займет  $2s$ -орбиталь, следующую по энергии за  $1s$ -орбиталью, и т. д. Электронные конфигурации атомов первых пяти элементов и наборы квантовых чисел для последнего электрона следующие:

$1\text{H} = 1s^1$	$1, 0, 0, +1/2$ (или $-1/2$ )
$2\text{He} = 1s^2$	$1, 0, 0, -1/2$ (или $+1/2$ )
$3\text{Li} = 1s^2 2s^1 = [\text{He}] 2s^1$	$2, 0, 0, +1/2$ (или $-1/2$ )
$4\text{Be} = 1s^2 2s^2 = [\text{He}] 2s^2$	$2, 0, 0, -1/2$ (или $+1/2$ )
$5\text{B} = 1s^2 2s^2 2p^1 = [\text{He}] 2s^2 2p^1$	$2, 1, 1, +1/2$ (или $-1/2$ )

Подобное (теоретическое) заполнение уровней можно составить и для атомов последующих элементов. Электронные конфигурации атомов всех элементов приведены в табл. 2.2 (экспериментальные данные). Имеется лишь несколько различий между экспериментальными и теоретическими конфигурациями. Например,  $(n-1)d$ - и  $ns$ -подуровни при их заполнении оказываются близко лежащими друг к другу. Если имеет место стабилизация заполненных или полузаполненных подуровней (см. разд. 2.5 и 10.2), конфигурация  $(n-1)d^x ns^2$  может оказаться и не самой устойчивой, как у атомов Cr и Cu ( $3d^5 4s^1$  и  $3d^{10} 4s^1$  вместо предсказываемых теорией  $3d^4 4s^2$  и  $3d^9 4s^2$  соответственно). Однако не следует придавать таким различиям слишком большого значения, их влияние на химию элементов минимально. Хотя медь и может проявлять степень окисления  $\text{Cu}^I$  ( $3d^{10} 4s^0$ ), но состояние  $\text{Cu}^{II}$  все же более устойчиво. У хрома наиболее устойчивый в водном растворе — ион  $\text{Cr}^{3+}$ , ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{VI}\text{O}_4^{2-}$  также вполне устойчивы, тогда как состояние  $\text{Cr}^I$  практически неизвестно.

Для лантаноидов  $5d$ - и  $4f$ -подуровни близки по энергии. В атоме лантана ( $Z = 57$ ) последний электрон попадает на  $5d$ -подуровень. В атомах последующих элементов происходит заполнение  $4f$ -подуровня, а  $5d$ -подуровень остается свободным. Однако эти детали не заслуживают слишком большого внимания, так как различие в энергии конфигураций  $5d^{n+1} 4f^m$  и  $5d^n 4f^{m+1}$  очень мало. Можно полагать, что все лантаноиды ведут себя так, как будто их атомы имеют электронную конфигурацию  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ , т. е. наиболее устойчивое состояние окисления всегда отвечает потере трех электронов ( $6s^2 5d^1$ ).

Необходимо подчеркнуть еще раз, что не следует слишком формализовать изложенный порядок заполнения подуровней

Таблица 2.2. Электронные конфигурации атомов элементов [21, 22]

Z	Элемент	Электронная конфигурация атома	Z	Элемент	Электронная конфигурация атома
1	H	$1s^1$	53	I	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$
2	He	$1s^2$	54	Xe	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$
3	Li	$[\text{He}] 2s^1$	55	Cs	$[\text{Xe}] 6s^1$
4	Be	$[\text{He}] 2s^2$	56	Ba	$[\text{Xe}] 6s^2$
5	B	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	57	La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
6	C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	58	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
7	N	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	59	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
8	O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	60	Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
9	F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	61	Pm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
10	Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	62	Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	63	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
12	Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	64	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
13	Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	65	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
14	Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	66	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
15	P	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	67	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
16	S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	68	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
17	Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	69	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
18	Ar	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	70	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$	71	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$
20	Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$	72	Hf	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	73	Ta	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$
22	Ti	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$	74	W	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4 6s^2$
23	V	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$	75	Re	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$
24	Cr	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	76	Os	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$
25	Mn	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	77	Ir	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$
26	Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	78	Pt	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$
27	Co	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	79	Au	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
28	Ni	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	80	Hg	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
29	Cu	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	81	Tl	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
30	Zn	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	82	Pb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
31	Ga	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$	83	Bi	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
32	Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$	84	Po	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
33	As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	85	At	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
34	Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	86	Rn	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
35	Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	87	Fr	$[\text{Rn}] 7s^1$
36	Kr	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	88	Ra	$[\text{Rn}] 7s^2$
37	Rb	$[\text{Kr}] 5s^1$	89	Ac	$[\text{Rn}] 6d^1 7s^2$
38	Sr	$[\text{Kr}] 5s^2$	90	Th	$[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$
39	Y	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	91	Pa	$[\text{Rn}] 5f^2 6d^1 7s^2$
40	Zr	$[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$	92	U	$[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$
41	Nb	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$	93	Np	$[\text{Rn}] 5f^4 6d^1 7s^2$
42	Mo	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$	94	Pu	$[\text{Rn}] 5f^6 7s^2$
43	Tc	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$	95	Am	$[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$
44	Ru	$[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$	96	Cm	$[\text{Rn}] 5f^7 6d^1 7s^2$
45	Rh	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$	97	Bk	$[\text{Rn}] 5f^9 7s^2$
46	Pd	$[\text{Kr}] 4d^{10}$	98	Cf	$[\text{Rn}] 5f^{10} 7s^2$
47	Ag	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	99	Es	$[\text{Rn}] 5f^{11} 7s^2$
48	Cd	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$	100	Fm	$[\text{Rn}] 5f^{12} 7s^2$
49	In	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$	101	Md	$[\text{Rn}] 5f^{13} 7s^2$
50	Sn	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	102	(No)	$[\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2$
51	Sb	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	103	(Lr)	$[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2$
52	Te	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$			

электронами. Последовательность энергетических подуровней соблюдается при заполнении рядом стоящих в ней подуровней; например, в атомах калия, кальция и скандия  $4s$ -подуровень ниже по энергии, чем  $3d$ -подуровень, но в атомах более тяжелых элементов последовательность этих подуровней иная. Заряд ядра и заселенность других орбиталей сильно влияют на энергию конкретной орбитали (см. разд. 2.4). Можно утверждать, что последовательность энергетических подуровней (см. рис. 2.11) справедлива только для валентных подуровней; так, неравенство  $5p > 4d$  оказывается верным для иттрия, но не для всех элементов.

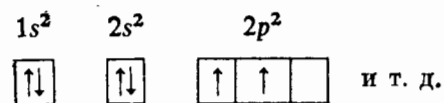
**Состояния атомов, символы термов и правило Хунда.** Энергию, угловой момент и спиновую мультиплетность атома удобно представить символически. Например, для атома водорода можно определить  $S$ -,  $P$ -,  $D$ - и  $F$ -состояния в зависимости от того, находится ли его единственный электрон на  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -орбитали. Основное состояние атома водорода с электронной формулой  $1s^1$  — это  $1S$ -состояние; одно из возбужденных состояний атома водорода с электронной формулой  $2p^1$  — это  $P$ -состояние и т. д. Для многоэлектронных атомов атом в  $P$ -состоянии имеет тот же общий угловой момент (для всех электронов), что и атом водорода в  $P$ -состоянии. Соответственно для  $S$ -,  $P$ -,  $D$ -,  $F$ -, ...-состояний общий угловой момент имеет квантовые числа  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ , которые аналогичны значениям  $l$  для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ...-орбиталей\*. Подобно этому, квантовое число  $S$  (не следует путать с  $S$ -состоянием, упомянутым выше) — это сумма всех электронных спинов. Очевидно, что для завершеного уровня или подуровня  $S = 0$  и  $L = 0$ , так как все электроны спарены и все орбитальные моменты погашены. Это очень упрощает обозначение состояний и символику термов.

Часто используется понятие мультиплетности, первоначально выведенное из числа линий, видимых в спектре. Она определяется числом неспаренных электронов и в общем случае дается выражением  $2S + 1$ . Так, если  $S = 0$ , мультиплетность равна единице, такое состояние атома называется синглетным; если  $S = 1/2$ , то мультиплетность равна двум, и состояние будет дублетным, при  $S = 1$  — триплетным и т. д.

**Правило Хунда, или принцип максимальной мультиплетности**, утверждает, что основным состоянием атома будет то, в котором его мультиплетность наибольшая (т. е. значение  $S$  — наивысшее).

Рассмотрим основное состояние атома углерода ( $1s^2 2s^2 2p^2$ , заполненные подуровни  $1s^2$  и  $2s^2$  можно не учитывать). Два  $p$ -электрона могут быть спарены на одной и той же орбитали ( $S = 0$ ) или иметь параллельные спины на различных орбиталях ( $S = 1$ ). Правило Хунда предсказывает, что основным состоянием будет последнее (триплетное) с  $L = 1$ ; его обозначают  $^3P$  (произносится «триплет- $P$ »), и это обозначение называют символом терма (см. Приложение 2).

Для многих целей удобно представлять атомные орбитали в виде квантовых ячеек, а электроны — в виде стрелок (с учетом их спина), например:



\*  $S$ -,  $P$ -,  $D$ - и  $F$ -состояния атомов наблюдались спектроскопически и были названы так по первым буквам терминов *sharp*, *principal*, *diffuse* и *fundamental*, относящихся к характеристикам отдельных частей спектра. Позднее символы  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  были применены к орбитальным квантовым числам  $l = 0, 1, 2, 3$ .

Однако при неправильном использовании такая запись может вводить в заблуждение, особенно при нахождении символов термов.

## 2.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Современная Периодическая система элементов, так необходимая в работе каждому химику, — это результат труда большого числа ученых. Теперь известно, что существует квантово-механическая основа периодичности элементов. Но благодаря открытию Д. И. Менделеева и усилиям многих других химиков девятнадцатого столетия Периодическая система элементов была создана почти за полстолетия до открытия электрона [1].

Обычную длиннопериодную форму Периодической системы (рис. 2.12) можно рассматривать как графическое изображение правил заполнения электронами энергетических уровней, подуровней и атомных орбиталей.

Группы элементов могут быть охарактеризованы следующим образом. Группы IA и IIA включают щелочные и щелочноземельные элементы (секция  $s$ -элементов). Они имеют электронные конфигурации соответственно  $ns^1$  и  $ns^2$ . Группы B содержат переходные, или  $d$ -элементы, атомы которых в основных состояниях имеют частично заполненные  $d$ -орбитали. Например, в 4 периоде  $d$ -элементы начинаются со скандия  $Sc(4s^2 3d^1)$  и кончаются цинком  $Zn(4s^2 3d^{10})$ . Под каждым из этих десяти элементов находятся остальные  $d$ -элементы, например VIБ группа — хром Cr, молибден Mo, вольфрам W, элемент 106. Секцию  $f$ -элементов обычно выделяют из IIIБ группы вследствие их особых электронных и химических свойств; у атомов этих элементов заполняются  $4f$ - и  $5f$ -подуровни соответственно. Секция  $p$ -элементов состоит из шести групп (IIIA—VIIIA), соответствующих заполнению электронами  $p$ -орбиталей.

Ломаная вертикальная линия на рис. 2.12 указывает на общепринятое условное деление всех элементов на металлы (слева от линии) и неметаллы.

Следует отметить, что некоторые химики определяют переходные элементы как те, у которых атомы в основном состоянии имеют частично заполненные  $d$ -орбитали. Такое определение исключает цинк из переходных элементов 4 периода. И действительно, по многим свойствам ион  $Zn^{2+}$  отличается от ионов «типичных» переходных элементов — он никогда не бывает парамагнитным, не окрашен, образует неустойчивые комплексы (вследствие своих малых размеров), и т. д. Однако если цинк (вместе с другими элементами IIБ группы — кадмием и ртутью) исключить из секции переходных элементов, тогда и благородные газы не следовало бы относить к  $p$ -элементам. Общепринятая точка зрения такова (см. разд. 15), что отделение благородных газов от галогенов задержит развитие их химии. Можно также лютетий и лоуренсий исключить из секции  $f$ -элементов, однако вряд ли это будет полезным.





очередь, *s*-орбитали экранируют в большей степени, чем другие орбитали. Наименее проникающими и наименее экранирующими будут орбитали с высокими значениями *l*, такие, как *d*- и *f*-орбитали.

Сравним теперь радиальное распределение электронной плотности на *3s*-, *3p*- и *3d*-орбиталях. Хотя *d*-орбиталь «меньше» (наиболее вероятные радиусы убывают в порядке  $3s > 3p > 3d$ ), наличие одного узла и внутринузловых максимумов в *3p*-орбиталях и двух узлов и двух внутринузловых максимумов в *3s*-орбиталях вызывает большее влияние ядра на них. Следовательно, энергии этих орбиталей изменяются в следующем порядке:  $3d > 3p > 3s$ , что и было сформулировано выше в принципе минимума энергии.

Для оценки экранирования Слэтером было предложено несколько эмпирических правил [24], упрощающих и усредняющих распределение электронной плотности для различных орбиталей. Хотя значения энергии электронов, определенные по правилам Слэтера, не отличаются большой точностью, они позволяют выполнять простые расчеты и могут быть полезны при оценке таких относительных величин, как, например, кажущиеся размеры атомов и электроотрицательность элементов.

По правилам Слэтера для расчета константы экранирования электрона на *np*- или *ns*-орбиталях: а) записывают электронную конфигурацию атома элемента как следующие группы орбиталей: (1*s*) (2*s*, 2*p*) (3*s*, 3*p*) (3*d*) (4*s*, 4*p*) (4*d*) (4*f*) (5*s*, 5*p*) и т. д.; б) считают, что электроны любой группировки справа от (*ns*, *np*)-группы не вносят вклада в константу экранирования; в) принимают, что все остальные электроны этой (*ns*, *np*)-группы экранируют валентный электрон с вкладом 0,35 на каждый из них\*; г) полагают, что все электроны на (*n* - 1)-уровне экранируют с вкладом 0,85 на каждый из них, а все электроны (*n* - 2)-уровня или ниже экранируют валентный электрон полностью (вклад 1,00).

Если экранируемый электрон находится в *nd*- или *nf*-группах, правила б) и в) остаются в силе, а правило г) изменяется: все электроны в группах, расположенные левее *nd*- или *nf*-групп, вносят полный вклад в экранирование (1,00).

Рассмотрим примеры расчета константы экранирования *S* и эффективного ядерного заряда *Z\**: 1) для валентного 2*p*-электрона в атоме *n*N; сгруппированная электронная конфигурация (1*s*)<sup>2</sup>(2*s*, 2*p*)<sup>5</sup>,  $S = (2 \cdot 0,85) + (4 \cdot 0,35) = 3,10$  и  $Z^* = Z - S = 7,0 - 3,1 = 3,9$ ; 2) для валентного 4*s*-электрона в атоме <sup>30</sup>Zn; сгруппированная электронная конфигурация (1*s*)<sup>2</sup>(2*s*, 2*p*)<sup>8</sup>(3*s*, 3*p*)<sup>8</sup>(3*d*)<sup>10</sup>(4*s*)<sup>2</sup>,  $S = (10 \cdot 1,00) + (18 \cdot 0,85) + (1 \cdot 0,35) = 25,65$  и  $Z^* = 4,35$ ; 3) для 3*d*-электрона в атоме Zn;  $S = (18 \cdot 1,00) + (9 \cdot 0,35) = 21,15$  и  $Z^* = 8,85$ .

Правила Слэтера — это попытка обобщить и оценить те аспекты радиального распределения, которые обсуждались выше. Например, *d*- и *f*-электроны экранированы более эффективно ( $S = 1,00$ ), чем *s*- и *p*-электроны ( $S = 0,85$ ), электронами, лежащими непосредственно под ними. Но в правилах Слэтера природа экранирующих электронов не учитывается. Это не совсем верно и может привести к ошибке. Например, для атома Ga (...3*s*<sup>2</sup>3*p*<sup>6</sup>3*d*<sup>10</sup>4*s*<sup>2</sup>4*p*<sup>1</sup>) по правилам Слэтера 4*p*-электрон экранирован настолько же эффективно 3*d*-электронами, как и 3*s*- и 3*p*-электронами, что противоречит их разной проникающей способности (см. рис. 2.5).

Слэтер сформулировал правила для выбора орбиталей при квантово-механических расчетах. Орбитали Слэтера в основном водородоподобные, но отличаются двумя важными особенностями: во-первых, они не содержат узлов, что их значительно упрощает, но, естественно, делает менее точными, и, во-вторых, они образованы с применением *Z\** вместо *Z*, а для тяжелых атомов *n\** вместо *n* ( $n^* = 3,7$  для  $n = 4$ ,  $n^* = 4,0$  для  $n = 5$ ,  $n^* = 4,2$  для  $n = 6$ ). Различие между *n* и *n\** называется квантовым дефектом.

Чтобы избежать неточностей в расчете экранирования по упрощенному методу Слэтера, Клемента и Раймонди, используя волновые функции в самосогласованном поле, рассчитали эффективные ядерные заряды для всех заселенных орбиталей атомов элементов от водорода до криптона (табл. 2.3) и

\* Исключая электрон 1*s*-орбитали, для которого используют значение 0,30,

Таблица 2.3. Эффективные ядерные заряды элементов со значениями *Z* от 1 до 36

Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1,000							
He	1,688							
Li	2,691	1,279						
Be	3,685	1,912						
B	4,680	2,576	2,421					
C	5,673	3,217	3,136					
N	6,665	3,847	3,834					
O	7,658	4,492	4,453					
F	8,650	5,128	5,100					
Ne	9,642	5,758	5,758					
Na	10,626	6,571	6,802	2,507				
Mg	11,619	7,392	7,826	3,308				
Al	12,591	8,214	8,963	4,117	4,066			
Si	13,575	9,020	9,945	4,903	4,285			
P	14,558	9,825	10,961	5,642	4,886			
S	15,541	10,629	11,977	6,367	5,482			
Cl	16,524	11,430	12,993	7,068	6,116			
Ar	17,508	12,230	14,008	7,757	6,764			
K	18,490	13,006	15,027	8,680	7,726	3,495		
Ca	19,473	13,776	16,041	9,602	8,658	4,398		
Sc	20,457	14,574	17,055	10,340	9,406	4,632	7,120	
Ti	21,441	15,377	18,065	11,033	10,104	4,817	8,141	
V	22,426	16,181	19,073	11,709	10,785	4,981	8,983	
Cr	23,414	16,984	20,075	12,368	11,466	5,133	9,757	
Mn	24,396	17,794	21,084	13,018	12,109	5,283	10,528	
Fe	25,381	18,599	22,089	13,676	12,778	5,434	11,180	
Co	26,367	19,405	23,092	14,322	13,435	5,576	11,855	
Ni	27,353	20,213	24,095	14,961	14,085	5,711	12,530	
Cu	28,339	21,020	25,097	15,594	14,731	5,858	13,201	
Zn	29,325	21,828	26,098	16,219	15,369	5,965	13,878	
Ga	30,309	22,599	27,091	16,996	16,204	7,067	15,093	6,222
Ge	31,294	23,365	28,082	17,760	17,014	8,044	16,251	6,780
As	32,278	24,127	29,074	18,596	17,850	8,944	17,378	7,449
Se	33,262	24,888	30,065	19,403	18,705	9,758	18,477	8,287
Br	34,247	25,643	31,056	20,218	19,571	10,553	19,559	9,028
Kr	35,232	26,398	32,047	21,033	20,434	11,316	20,628	9,769

на этой основе предложили формулы для расчета константы экранирования  $S_{nl}$ , которое испытывает (*nl*)-электрон [25]:

$$S_{1s} = 0,3 (N_{1s} - 1) + 0,0072 (N_{2s} + N_{2p}) + 0,0158 (N_{3s, p, d} + N_{4s, p})$$

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601 (N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0,2062 (N_{3s, p, d} + N_{4s, p})$$

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326 (N_{2p} - 1) - 0,0773 N_{3s} - 0,0161 (N_{3p} + N_{4s}) - 0,0048 N_{3d} + 0,0085 N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8,4927 + 0,2501 (N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0,0778 N_{4s} + 0,3382 N_{3d} + 0,1978 N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9,3345 + 0,3803 (N_{3p} - 1) + 0,0526 N_{4s} + 0,3289 N_{3d} + 0,1558 N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971 (N_{4s} - 1) + 0,8433 N_{3d} + 0,0687 N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693 (N_{3d} - 1) - 0,1065 N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905 (N_{4p} - 1)$$

где  $N_{nl}$  — число электронов на *nl*-орбиталях. Для примеров, приведенных выше, рассчитанные эффективные ядерные заряды равны:  $Z_N^* = 3,756$ ;  $Z_{2n, 4s}^* = 5,965$ ;  $Z_{2n, 3d}^* = 13,987$ .

Формулы Клементи и Раймонди позволяют получить более точную оценку проникновения электронов внешних орбиталей; для элементов от Н до Кг можно также пользоваться непосредственно данными табл. 2.3.

**Размеры атомов.** Размеры атома — это весьма условное понятие, ведь атом нельзя рассматривать как бильярдный шар. При определении размеров атома ксенона, покоящегося в решетке твердого ксенона, получается один результат, а при измерении методом столкновений — другой. Ион натрия сильнее сжат в кристаллической решетке, например фторида натрия NaF, чем если он находится в низкополярном растворителе. Определение размеров атомов равносильно измерению диаметра резинового мячика штангенциркулем при различных степенях сжатия ножек штанги и нониуса. Другими словами, однозначно определенных значений атомных радиусов не существует (см. разд. 7).

Тем не менее полезно обсудить общие тенденции в изменении размеров атомов, не учитывая особенностей условий их измерения. Из рассмотрения радиальных составляющих волновых функций следует, что наиболее вероятный радиус увеличивается с ростом значения  $n$ . Противоположностью этому является влияние роста эффективного ядерного заряда, который всегда стремится сжать атомные орбитали. Отсюда можно сделать два вывода. Во-первых, размеры атомов элементов одной группы увеличиваются с ростом  $n$ , но благодаря экранированию заряд  $Z^*$  для этих атомов возрастает весьма медленно. Например, для элементов IA группы имеем (расчет по Слэтеру): 1,3 для Li, 2,2 для Na, K, Rb и Cs. В целом же размеры атомов элементов IA группы возрастают при увеличении  $Z$ . Это общее свойство групп в Периодической системе; известно лишь несколько исключений, которые обсуждены ниже. Во-вторых, внутри одного периода, где главное квантовое число не меняется, а эффективный ядерный заряд монотонно возрастает (так как электроны, добавляющиеся на валентную оболочку, экранируют друг друга крайне неэффективно), наблюдается постоянное сжатие атомов при движении по периоду слева направо. Например, значения  $Z^*$  для элементов второго периода: 1,3 для Li, 1,95 — Be, 2,60 — B, 3,25 — C, 3,90 — N, 4,55 — O, 5,20 — F и 5,85 — Ne.

Обе тенденции — возрастание размеров атомов по группе сверху вниз и уменьшение по периоду слева направо приводят к скачкообразному изменению размеров атомов: постепенное сжатие атомов элементов периода при возрастании порядкового номера, а затем резкое увеличение размеров первого элемента следующего периода и т. д.

## 2.5. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Энергия, необходимая для отрыва наименее прочно удерживаемого электрона от изолированного атома в газовой фазе, есть первая энергия ионизации этого атома (часто неправильно

Таблица 2.4. Энергия ионизации  $I$  атомов и одноатомных катионов (в МДж/моль<sup>а</sup>) [21, 26, 27]

Z	Элемент	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$
1	H	1,3120					
2	He	2,3723	5,2504				
3	Li	0,5203	7,2981	11,8149			
4	Be	0,8995	1,7571	14,8487	21,0065		
5	B	0,8006	2,4270	3,6598	25,0257	32,8266	
6	C	1,0864	2,3526	4,6250	6,2226	37,8304	47,2769
7	N	1,4023	2,8561	4,5781	7,4751	9,4449	53,2664
8	O	1,3140	3,3882	5,3004	7,4693	10,9895	13,3264
9	F	1,6810	3,3742	6,0504	8,4077	11,0227	15,1640
10	Ne	2,0807	3,9523	6,122	9,370	12,178	15,238
11	Na	0,4958	4,5624	6,912	9,544	13,353	16,610
12	Mg	0,7377	1,4507	7,7328	10,540	13,628	17,995
13	Al	0,5776	1,8167	2,7448	11,578	14,831	18,378
14	Si	0,7865	1,5771	3,2316	4,3555	16,091	19,785
15	P	1,0118	1,9032	2,912	4,957	6,2739	21,269
16	S	0,9996	2,251	3,361	4,564	7,013	8,4956
17	Cl	1,2511	2,297	3,822	5,158	6,54	9,362
18	Ar	1,5205	2,6658	3,931	5,771	7,238	8,7810
19	K	0,4189	3,0514	4,411	5,877	7,976	9,649
20	Ca	0,5898	1,1454	4,9120	6,474	8,144	10,496
21	Sc	0,631	1,235	2,389	7,089	8,844	10,72
22	Ti	0,658	1,310	2,6525	4,1746	9,573	11,517
23	V	0,650	1,414	2,8280	4,5066	6,299	12,362
24	Cr	0,6528	1,496	2,987	4,74	6,69	8,738
25	Mn	0,7174	1,5091	2,2484	4,94	6,99	9,2
26	Fe	0,7594	1,561	2,9574	5,29	7,24	9,6
27	Co	0,758	1,646	3,232	4,95	7,67	9,84
28	Ni	0,7367	1,7530	3,393	5,30	7,28	10,4
29	Cu	0,7455	1,9579	3,554	5,33	7,71	9,94
30	Zn	0,9064	1,7333	3,8327	5,73	7,97	10,4
31	Ga	0,5788	1,979	2,963	6,2		
32	Ge	0,7622	1,5372	3,302	4,410	9,02	
33	As	0,944	1,7978	2,7355	4,837	6,043	12,31
34	Se	0,9409	2,045	2,9737	4,1435	6,59	7,883
35	Br	1,1399	2,10	3,5	4,56	5,76	8,55
36	Kr	1,3507	2,3503	3,565	5,07	6,24	7,57
37	Rb	0,4030	2,633	3,9	5,08	6,85	8,14
38	Sr	0,5495	1,0643	4,21	5,5	6,91	8,76
39	Y	0,616	1,181	1,980	5,96	7,43	8,97
40	Zr	0,660	1,267	2,218	3,313	7,86	
41	Nb	0,664	1,382	2,416	3,69	4,877	9,900
42	Mo	0,6850	1,558	2,621	4,477	5,91	6,6
43	Tc	0,702	1,472	2,850			
44	Ru	0,711	1,617	2,747			
45	Rh	0,720	1,744	2,997			
46	Pd	0,805	1,875	3,177			
47	Ag	0,7310	2,074	3,361			
48	Cd	0,8677	1,6314	3,616			
49	In	0,5583	1,8206	2,705	5,2		
50	Sn	0,7086	1,4118	2,9431	3,9303	6,974	
51	Sb	0,8316	1,595	2,44	4,26	5,4	10,4
52	Te	0,8693	1,79	2,698	3,610	5,669	6,82



Z	Элемент	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$
53	I	1,0084	1,8459	3,2			
54	Xe	1,1704	2,046	3,10			
55	Cs	0,3757	2,23	3,34 <sup>б</sup>			
56	Ba	0,5029	0,96526	3,46 <sup>б</sup>			
57	La	0,5381	1,067	1,8503	4,820		
58	Ce	0,528	1,047	1,949	3,543		
59	Pr	0,523	1,018	2,086	3,761	5,552	
60	Nd	0,530	1,034	2,13	3,900	5,790	
61	Pm	0,536	1,052	2,15	3,97	5,953	
62	Sm	0,543	1,068	2,26	4,00	6,046	
63	Eu	0,547	1,085	2,40	4,11	6,101	
64	Gd	0,592	1,17	1,99	4,24	6,249	
65	Tb	0,564	1,112	2,11	3,84	6,413	
66	Dy	0,572	1,126	2,20	4,00	5,990	
67	Ho	0,581	1,139	2,20	4,10	6,169	
68	Er	0,589	1,151	2,19	4,11	6,282	
69	Tm	0,5967	1,163	2,284	4,12	6,313	
70	Yb	0,6034	1,175	2,415	4,22	6,328	
71	Lu	0,5235	1,34	2,022	4,36	6,445	
72	Hf	0,654	1,44	2,25	3,21	6,596	
73	Ta	0,761	1,56 <sup>б</sup>				
74	W	0,770	1,71 <sup>б</sup>				
75	Re	0,760	1,61 <sup>б</sup>				
76	Os	0,84	1,6 <sup>б</sup>	2,4 <sup>б</sup>			
77	Ir	0,88	1,6 <sup>б</sup>				
78	Pt	0,87	1,7911				
79	Au	0,8901	1,98	2,94 <sup>б</sup>			
80	Hg	1,0070	1,8097	3,30			
81	Tl	0,5893	1,9710	2,878			
82	Pb	0,7155	1,4504	2,0815	4,083	6,64	
83	Bi	0,7033	1,610	2,466	4,37	5,40	8,62
84	Po	0,812	1,87 <sup>б</sup>	2,63 <sup>б</sup>			
85	At	0,89 <sup>б</sup>	1,94 <sup>б</sup>				
86	Rn	1,0370	2,1 <sup>б</sup>	2,8 <sup>б</sup>			
87	Fr	0,38 <sup>б</sup>					
88	Ra	0,5094	0,97906				
89	Ac	0,49	1,17	1,9 <sup>б</sup>			
90	Th	0,59	1,11	1,93	2,78		
91	Pa	0,57					
92	U	0,59	1,12 <sup>б</sup>	1,91 <sup>б</sup>			
93	Np	0,60					
94	Pu	0,585					
95	Am	0,578					
96	Cm	0,581					
97	Bk	0,601					
98	Cf	0,608					
99	Es	0,619					
100	Fm	0,627					
101	Md	0,635					
102	No	0,642					

<sup>а</sup> Для перевода данных таблицы в значения энергии ионизации в электронвольтах (эВ) необходимо умножить табличные значения на 10,364.

<sup>б</sup> Дополнение редакторов.

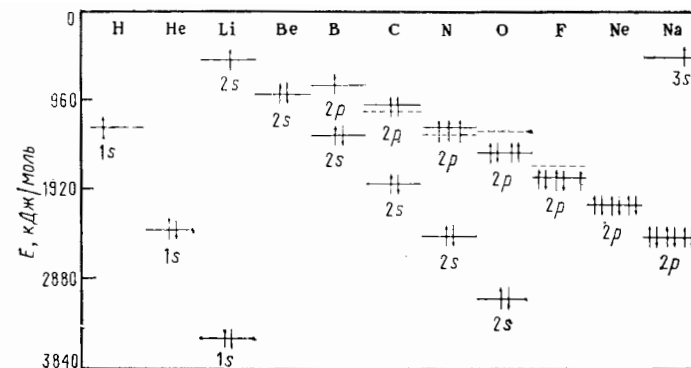


Рис. 2.13. Энергия орбитали  $E$  элементов от водорода до натрия. Сплошными линиями показана одноэлектронная орбитальная энергия, пунктиром — энергия ионизации (с учетом электрон-электронного отталкивания)

называемая первым потенциалом ионизации). Она равна разности между энергией уровня, на котором находится электрон, и энергией уровня с  $n = \infty$ . Последующему отрыву второго, третьего, четвертого и т. д. электрона соответствует вторая, третья, четвертая и т. д. энергия ионизации. Энергия ионизации всегда имеет положительный знак (табл. 2.4). Последовательные энергии ионизации атома связаны друг с другом полиномом, что будет рассмотрено ниже.

Для  $s$ -элементов и  $p$ -элементов — неметаллов существует простая связь между энергией ионизации и расположением этих элементов в Периодической системе. Внутри одной группы при возрастании  $Z$  энергия ионизации уменьшается в связи с увеличением размеров атомов. Для переходных элементов и  $p$ -элементов — металлов наблюдаются аномалии, обсуждаемые в разд. 16 и 17. Внутри одного периода энергия ионизации возрастает с увеличением  $Z$ . Это следствие тенденции возрастания  $Z^*$  при движении слева направо по периоду. Однако возрастание энергии ионизации не монотонно. Разрыв наблюдается при переходе от соответствующего элемента IIА группы к элементу IIIА группы вследствие изменения типа орбитали (от  $ns$  к  $np$ ). Второй разрыв монотонности, например при переходе от азота к кислороду, объясняется наличием обменной энергии, стабилизирующей систему с максимальным числом неспаренных электронов на подуровне (в данном примере  $2p$ ). В результате этой стабилизации энергия ионизации атома азота больше, чем у атома кислорода (рис. 2.13). Измерены также энергии ионизации некоторых групп атомов (табл. 2.5). Эти значения можно использовать для расчетов по циклу Борна — Габера (см. разд. 4) с участием многоатомных катионов, таких, как  $\text{NO}^+$  и  $\text{O}_2^+$ . Они также дают возможность приблизительно рассчитать электронодонорные и электроноакцепторные свойства указанных групп.

Таблица 2.5 Первая энергия ионизации молекул и радикалов [28]

Молекула (радикал)	$I_1$ , МДж/моль	Молекула (радикал)	$I_1$ , МДж/моль	Молекула (радикал)	$I_1$ , МДж/моль
CF <sub>3</sub>	0,9745	CO	1,352	NO	0,894
CH <sub>3</sub>	0,949	F <sub>2</sub>	1,51	NO <sub>2</sub>	0,944
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,81	N <sub>2</sub>	1,503	O <sub>2</sub>	1,164
CH <sub>3</sub> O	1,19	NH <sub>2</sub>	1,10	OH	1,271
CN	1,40				

При ионизации отрываются в первую очередь те электроны, которые требуют для этого наименьшую энергию. Следовательно, можно предположить, что отрыв электронов при ионизации будет происходить в порядке, обратном принципу минимума энергии. В общем случае это верно. Имеются исключения у переходных элементов, что придает характерные особенности химии этих элементов. Переходные элементы 4 периода образуют двухзарядные катионы, теряя два 4s-электрона:

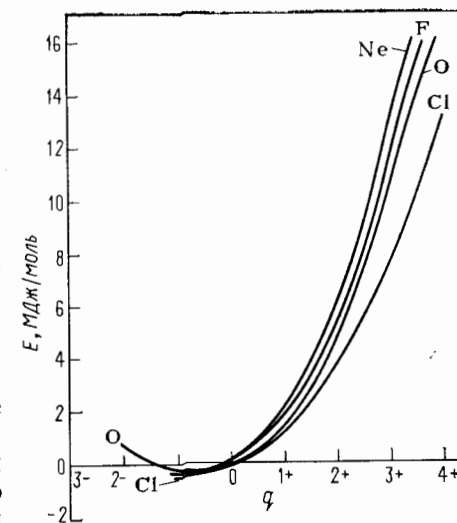


Это верно и для последующих периодов;  $ns^2$ -электроны отрываются раньше, чем  $(n-1)d$ - или  $(n-2)f$ -электроны, что приводит к обычной для переходных элементов степени окисления  $M^{II}$ .

На первый взгляд это явление противоречит энергетическому смыслу. Если  $ns$ -подуровень ниже и заполняется раньше, чем  $(n-1)d$ - и  $(n-2)f$ -подуровни, то его электроны должны ионизироваться в последнюю очередь. Относительные энергии  $3d$ - и  $4s$ -подуровней очень близки друг к другу, но энергия  $3d$ -подуровня уменьшается с увеличением  $Z$ . Этим часто объясняют реальную электронную конфигурацию атома меди. Если  $3d$ -подуровень опускается по энергии ниже, чем  $4s$ -подуровень при  $Z=29$ , тогда основное состояние атома меди должно быть  $[Ar]3d^{10}4s^1$  (а не  $[Ar]3d^9 4s^2$ ). В результате ионизации образуется ион  $Cu^{2+}$  с конфигурацией  $[Ar]3d^9$ . Какие электроны оторвались —  $3d^1 4s^1$  или  $4s^2$ ?

Для ответа на этот вопрос определим понятие «энергия орбитали». Согласно теореме Купмана энергия  $n$ -ой высшей орбитали, используемой при описании волновой функции основного состояния атома  $X$ , приближается к энергии ионизации атома. Энергии орбиталей могут быть вычислены методом самосогласованного поля (см. разд. 2.3). Полученные результаты показывают, что  $4s$ -подуровень лежит выше  $3d$ -подуровня [29]. Почему же тогда  $4s$ -подуровень заполняется первым? А именно потому, что общая энергия атома определяется не только энергией  $4s$ -электрона, но и суммой энергий всех орбиталей и суммарного электрон-электронного отталкивания. Расчет показывает, что общая энергия атома с конфигурацией  $[Ar]4s^1$  ниже, чем у этого же атома с конфигурацией  $[Ar]3d^1$ . Таким образом,

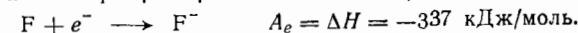
Рис. 2.14. Зависимость энергии ионизации (сродства к электрону с обратным знаком) атомов и ионов кислорода, фтора, неона и хлора от заряда  $q$  атома (иона)



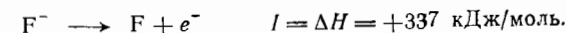
для определения последовательности ионизации электронов (вначале 4s- или 3d-электрон) необходимо учитывать как взаимное энергетическое расположение орбиталей в атоме  $M$ , так и общую энергию образовавшегося в результате ионизации иона  $M^{2+}$ .

Было найдено, что при возрастании порядкового номера (а следовательно, и  $Z^*$ )  $3d$ -элементов энергетические подуровни их атомов последовательно приближаются к соответствующим подуровням атома водорода, т. е. все больше становятся вырожденными. Поэтому  $3d$ -подуровень опускается ниже  $4s$ -подуровня, приближаясь к  $3p$ -подуровню, а общая энергия иона имеет меньшее значение при большем заполнении  $3d$ -подуровня, чем  $4s$ -подуровня [17, 30].

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется при добавлении электрона на валентную оболочку атома. Например, для атома фтора сродство к электрону  $A_e$  составляет:



Очевидно, что сродство к электрону атома фтора равно по значению и противоположно по знаку энергии ионизации фторид-иона:



Графическая зависимость энергии ионизации (а следовательно, и сродства к электрону с обратным знаком) от заряда атома и ионов одного элемента (рис. 2.14) отвечает функции, которая аналитически описывается квадратичным уравнением\*:

$$E = \alpha q + \beta q^2, \quad (2.13)$$

где  $E$  — общая энергия иона (сумма энергий ионизации).

Процесс приема электронов свободными атомами активных неметаллов вначале является экзотермическим (т. е. анионы образуются), но дальнейшее добавление электронов проходит уже как эндотермический процесс (т. е. такие анионы, как  $O^{2-}$  и  $S^{2-}$ ,

\* В действительности более точное приближение дает полином вида  $E = \alpha q + \beta q^2 + \gamma q^3 + \delta q^4$ . Однако постоянные  $\gamma$  и  $\delta$  малы, и уравнение (2.13) является хорошим приближением.

Таблица 2.6. Сродство к электрону  $A_e$  атомов и одноатомных анионов [31—33]

Z	Атом(анион)	$A_e$ , кДж/моль	Z	Атом(анион)	$A_e$ , кДж/моль
1	H	-72,7651	35	Br	-324,6
2	He	0	36	Kr	0
3	Li	-59,8	37	Rb	-46,89
4	Be	0	38	Sr	0
5	B	-27	39	Y	0,0
6	C	-122,3	40	Zr	-50
7	N	+7	41	Nb	-100
	N <sup>-</sup>	+800	42	Mo	-100
	N <sup>2-</sup>	+1290	43	Tc	-70
8	O	-141,0	44	Ru	-110
	O <sup>-</sup>	+780	45	Rh	-120
9	F	-327,5	46	Pd	-60
10	Ne	0	47	Ag	-125,7
11	Na	-52,7	48	Cd	0?
12	Mg	0	49	In	-29
13	Al	-44	50	Sn	-121
14	Si	-133,6	51	Sb	-101
15	P	-71,7	52	Te	-190,14
16	S	-200,40	53	I	-295,3
	S <sup>-</sup>	+590	54	Xe	0
17	Cl	-348,8	55	Cs	-45,49
18	Ar	0	56	Ba	0
19	K	-48,36	57	La	-50
20	Ca	0	58—71	Ln	-50
21	Sc	0	72	Hf	0
22	Ti	-20	73	Ta	-60
23	V	-50	74	W	-60
24	Cr	-64	75	Re	-15
25	Mn	0	76	Os	-110
26	Fe	-24	77	Ir	-160
27	Co	-70	78	Pt	-205,3
28	Ni	-111	79	Au	-222,73
29	Cu	-118,3	80	Hg	0
30	Zn	0	81	Tl	-30
31	Ga	-29	82	Pb	-110
32	Ge	-120	83	Bi	-110
33	As	-77	84	Po	-180
34	Se	-194,9	85	At	-270
	Se <sup>-</sup>	+420	86	Rn	0

не могут существовать без стабилизирующего влияния среды в кристаллической решетке или при сольватации в растворе).

Можно предположить, что в целом последовательность изменения сродства к электрону атомов такая же, как и для энергии ионизации (табл. 2.6). Элементы с большими энергиями ионизации имеют и большее сродство к электрону. Однако имеется несколько исключений. Так, фтор имеет более низкое сродство к электрону, чем хлор; еще большее различие в парах N—P и O—S. Объяснение можно дать, основываясь на меньших размерах атомов первых элементов и большем электрон-электронном

Таблица 2.7. Сродство к электрону  $A_e$  молекул и радикалов [35, 36]

Молекула (радикал)	$-A_e$ , кДж/моль	Молекула (радикал)	$-A_e$ , кДж/моль
Br <sub>2</sub>	250	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	212
C <sub>2</sub>	300	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	87
C <sub>3</sub>	170	CH <sub>3</sub> O	153
C≡CH	360	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	180
CH <sub>3</sub>	8	нео-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	193
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	172	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	227
CN	369	O <sub>2</sub>	48
Cl <sub>2</sub>	232	O <sub>3</sub>	190
F <sub>2</sub>	297	OH	177
HO <sub>2</sub>	300	PH <sub>2</sub>	120
HS	220	SF <sub>5</sub>	353
I <sub>2</sub>	240	SF <sub>6</sub>	144
N <sub>3</sub>	300—340	SO <sub>2</sub>	100
NCS	206	SiH <sub>3</sub>	140
NH <sub>2</sub>	139	TeF <sub>6</sub>	322
NO <sub>2</sub>	230	UF <sub>6</sub>	500
NO <sub>3</sub>	380	WF <sub>6</sub>	357

отталкивании в них. Хотя вначале они имеют большую тенденцию к приему электрона (о чем свидетельствует наклон кривых на рис. 2.14), но по мере насыщения атома электронами начинает преобладать электрон-электронное отталкивание (плоская, нижняя часть кривой) [34].

Для молекул и радикалов имеется меньше данных (табл. 2.7). Свободные радикалы, такие, как CN, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SF<sub>5</sub> и им подобные, построены из элементов, имеющих высокое сродство к электрону, и эти элементы являются и наиболее электроотрицательными в своих группах.

### Контрольные вопросы

2.1. Какова частота испускаемого света, если электрон переходит: а) с третьего энергетического уровня на первый, б) с шестого энергетического уровня на второй?

2.2. Объясните, почему в атоме водорода 3s- и 3p-орбитали имеют одинаковую энергию, а в атоме хлора энергия тех же орбиталей разная.

2.3. Составьте электронную конфигурацию атомов <sup>6</sup>С, <sup>8</sup>О, <sup>15</sup>Р, <sup>20</sup>Са, <sup>23</sup>V, <sup>64</sup>Gd, <sup>75</sup>Re в основном состоянии. Определите число валентных и неспаренных электронов.

2.4. Составьте электронную конфигурацию ионов <sup>22</sup>Ti<sup>3+</sup>, <sup>25</sup>Mn<sup>2+</sup>, <sup>29</sup>Cu<sup>2+</sup>, <sup>64</sup>Gd<sup>3+</sup>, <sup>65</sup>Tb<sup>4+</sup>, <sup>78</sup>Pt<sup>2+</sup> в основном состоянии. Определите число валентных и неспаренных электронов.

2.5. Используя правила Слэтера, рассчитайте значение Z\* для валентных электронов кальция, марганца и мышьяка. Сравните полученные результаты со значениями, приведенными в табл. 2.3.

2.6. Укажите, атом какого элемента в соответствии с его положением в Периодической системе имеет большую первую энергию ионизации: Li или Cs; Li или F; Cs или F; F или I? Ответ сравните с данными, приведенными в табл. 2.4.

2.7. Графически изобразите ход изменения общей (суммарной) энергии ионизации атома Al с переходом в состояние  $Al^{v+}$  ( $v = 1-8$ ); один график постройте в линейных, а другой — в логарифмических координатах. Значения  $I_v$  равны 0,5776; 1,8167; 2,7448; 11,578; 14,831; 18,378; 23,295; 27,459 МДж/моль для  $v = 1-8$  соответственно. Объясните причину разрыва непрерывности кривых.

2.8. Исходя из данных табл. 2.4, определите, какой из галогенов наиболее склонен образовывать ион  $X^+$ ? Почему?

2.9. По утверждению некоторых ученых средство к электрону можно рассматривать как нулевую энергию ионизации. Приведите доводы «за» и «против» для этого утверждения.

2.10. Атом какого элемента в соответствии с его положением в Периодической системе имеет большее средство к электрону: C или F; F или I; Te или I; Cl или Br? Ответ сравните с данными, приведенными в табл. 2.6.

2.11. Объясните, почему средство к электрону для группы  $SF_5$  выше, чем для группы  $SF_6$  (см. табл. 2.7).

### 3. МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Точной границы между ионной и ковалентной связью нет, однако обычно эти модели связей рассматривают отдельно, а затем обсуждают строение реальных молекул и кристаллов, оценивая вклад в химическую связь обеих ее составляющих (ионной и ковалентной).

Чисто ионная связь может быть представлена простой электростатической моделью, согласно которой многие твердые тела можно рассматривать как систему ионов. Однако это утверждение — лишь модель, и в действительности существует много твердых тел (от алмаза до металлов), в которых связь не является чисто ионной.

Главной отличительной особенностью твердых ионных соединений от ковалентных, связанной с их разными кристаллическими решетками, является то, что у ионных кристаллов в узлах решетки находятся положительные и отрицательные ионы (в отличие от атомов или молекул в узлах ковалентных кристаллов). Ионы в узлах ионного кристалла расположены таким образом, что силы притяжения между разнозаряженными ионами максимальны, а силы отталкивания между одинаково заряженными ионами минимальны.

Основные свойства ионных соединений следующие. Ионные соединения чаще всего имеют низкую электрическую проводимость в твердом состоянии\*, но высокую проводимость в рас-

\* Обсуждение некоторых ионных соединений с высокой проводимостью в твердом состоянии см. в разд. 5.3.

плавленном состоянии. Проводимость объясняется наличием в этих веществах ионов, которые могут свободно двигаться под действием электрического поля. В твердом теле ионы, находящиеся в узлах решетки, закреплены и не могут свободно перемещаться (поэтому и проводимость низка). Следует отметить, что точных доказательств существования ионов в кристалле нет, а тот факт, что ионы присутствуют в расплаве или в растворе, не доказывает их существования в кристалле. Однако это постулируется в электростатической модели, с помощью которой свойства кристаллов легко можно объяснить.

Ионные соединения имеют высокие температуры плавления. Это следствие того, что ионные связи обычно весьма сильны и ненаправленны (распространяются во всех направлениях). Игнорирование ненаправленности приводит к заключению, что ионная связь значительно сильнее, чем ковалентная, а это не соответствует действительности. Так, вещества, содержащие прочные и многонаправленные ковалентные связи (алмаз и др.), также имеют очень высокие температуры плавления. Для ионного кристалла, например хлорида натрия, высокая температура плавления является следствием сильного электростатического притяжения между катионами натрия и хлорид-ионами в решетке, где каждый ион  $Na^+$  окружен шестью ионами  $Cl^-$ , а каждый ион  $Cl^-$  — шестью ионами  $Na^+$  по всему объему кристалла (более подробное обсуждение взаимозависимости между химической связью, структурой кристалла и физическими свойствами веществ проведено в разд. 7).

Ионные соединения обычно весьма твердые, но хрупкие. Твердость ионных веществ обусловлена невозможностью образования кратных связей вследствие разделения ионов в пространстве и отсутствия теплового движения ионов. Хрупкость объясняется природой ионной связи: даже при относительно небольшом сдвиге ионов возникают контакты анион — анион и катион — катион и вместо сил притяжения появляются силы отталкивания. Вследствие этого кристалл раскалывается, как это часто наблюдается у многих минералов.

Ионные соединения заметно растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Энергия взаимодействия двух заряженных частиц в некоторой среде определяется выражением

$$E = \frac{q^+q^-}{4\pi r\epsilon}, \quad (3.1)$$

где  $q^+$  и  $q^-$  — заряды ионов;  $r$  — расстояние между частицами;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды.

Диэлектрическая проницаемость вакуума составляет  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/(Дж·м); для полярных растворителей она значительно выше, например для воды  $7,25 \cdot 10^{10}$ , для ацетонитрила  $2,9 \cdot 10^{10}$ , для аммиака  $2,2 \cdot 10^{10}$  Кл<sup>2</sup>/(Дж·м). Таким образом, относительная диэлектрическая проницаемость состав-

ляет  $82\epsilon_0(\text{H}_2\text{O})$ ,  $33\epsilon_0(\text{CH}_3\text{CN})$  и  $25\epsilon_0(\text{NH}_3)$ , т. е. проницаемость, например, аммиака в 25 раз выше, чем вакуума, а следовательно, притяжение между ионами, растворенными в аммиаке, в 25 раз слабее, чем в отсутствие растворителя.

Кроме того, увеличению растворимости может способствовать сольватация ионов растворенного вещества, выделяющаяся энергия которой может стать больше энергии, затраченной на разрушение кристаллической решетки (см. разд. 7).

Ионные соединения, содержащие одноатомные ионы, образуются из катионов активных металлов и анионов активных неметаллов\*. При этом должно соблюдаться важное условие: сумма значений энергии ионизации (для образования катиона) и сродства к электрону (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной, однако это вовсе не означает экзотермичности реакций отдачи и приема электрона по отдельности. Другими словами, атомы одного из элементов (металла) должны терять один, два и т. д. электрона, а атомы другого элемента (неметалла) должны принимать один, два и т. д. электрона без внешнего воздействия. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA и IIA групп, некоторые элементы IIIA группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (элементы VIIA и VIA групп, азот)\*\*.

### 3.1. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Перед тем, как обсуждать энергетику образования ионных кристаллов, полезно изучить типы распределения в них ионов.

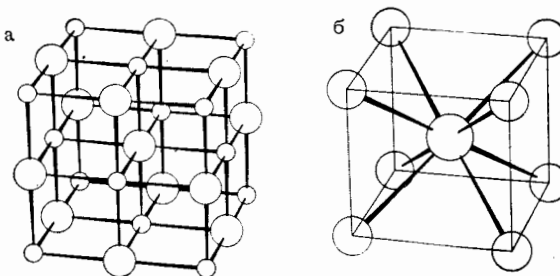
Многие ионные соединения кристаллизуются по одному из четырех структурных типов, описанных ниже. Для них характерно одинаковое число катионов и анионов в элементарной ячейке, соотношение между которыми равно 1:1 или 2:2. Эти структурные типы принципиально отличаются друг от друга значением координационного числа, т. е. числом соседей вокруг данного иона (4, 6 или 8).

**Структурный тип хлорида натрия.** Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  образует кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой (рис. 3.1, а). Восемь ионов  $\text{Na}^+$  образуют вершины куба, а шесть других находятся в центрах граней этого куба. Хлорид-ионы расположены аналогично, так что кристалл хлорида натрия можно рассматривать состоящим из двух взаимно проникающих гранецентрированных кубических решеток. Координационное число

\* Здесь речь не идет о ионных соединениях типа  $[\text{NH}_4]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ , в состав которых могут входить и не самые активные металлы и неметаллы.

\*\* Поскольку точной границы между ионной и ковалентной связью нет, невозможно определить и точные условия образования ионной связи. Однако приведенное обобщение полезно, но оно не исключает возможности существования ионной связи, например, между двумя металлами, как в  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  (см. разд. 11.9).

Рис. 3.1. Элементарные ячейки кристаллических структур ионных соединений типа 1:1 [1]: а — хлорид натрия; б — хлорид цезия



(КЧ) обоих ионов в решетке хлорида натрия равно 6, т. е. шесть ионов  $\text{Cl}^-$  окружают каждый ион  $\text{Na}^+$ , и, наоборот, шесть ионов  $\text{Na}^+$  окружают каждый ион  $\text{Cl}^-$ .

**Структурный тип хлорида цезия.** Хлорид цезия  $\text{CsCl}$  образует кристаллы с кубической решеткой (рис. 3.1, б). Ионы  $\text{Cs}^+$  (или ионы  $\text{Cl}^-$ ) занимают восемь вершин в кубе, а противоион занимает центр куба\*. Для обоих ионов в решетке хлорида цезия  $\text{KЧ} = 8$ , т. е. восемь анионов окружают каждый катион, а восемь катионов окружают каждый анион.

**Структурные типы сфалерита и вюрцита.** Сульфид цинка  $\text{ZnS}$  образует кристаллы с двумя различными решетками; одна из полиморфных модификаций называется вюрцит, другая — сфалерит (рис. 3.2). Подробно эти решетки рассмотрены ниже (см. разд. 3.6). Отметим, что для обеих кристаллических решеток  $\text{KЧ} = 4$ , как для катионов, так и для анионов.

В решетках следующих структурных типов имеется вдвое меньше катионов, чем анионов (соотношение 1:2), а следовательно,  $\text{KЧ}$  катионов будет вдвое больше, чем у анионов (8 и 4, 6 и 3, 4 и 2 соответственно). Известны и обращенные структуры, в которых катионы и анионы находятся в соотношении 2:1.

**Структурный тип флюорита.** Фторид кальция  $\text{CaF}_2$  кристаллизуется в структуре флюорита (рис. 3.3, а). Для катиона

\* Эту решетку называют также объемно центрированной, но это некорректно. В объемно центрированной кубической решетке частицы в вершинах и в центре куба одинаковы, что и имеет место, например, в кристаллах щелочных металлов.

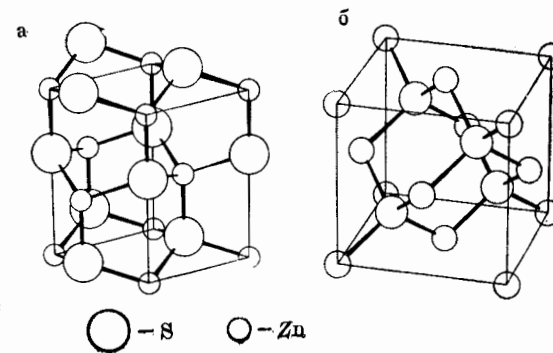


Рис. 3.2. Элементарные ячейки кристаллических структур ионных соединений типа 2:2 на примере сульфида цинка [1]: а — вюрцит; б — сфалерит

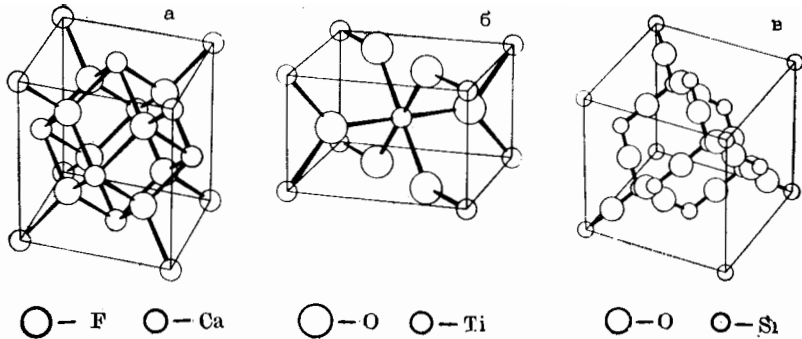


Рис. 3.3. Элементарные ячейки кристаллических структур ионных соединений типа 1 : 2 [1]:  
а — флюорит  $\text{CaF}_2$ ; б — рутил  $\text{TiO}_2$ ; в — кристобалит  $\text{SiO}_2$

$\text{KЧ} = 8$  (восемь фторид-ионов образуют куб вокруг каждого катиона кальция), для аниона  $\text{KЧ} = 4$  (четыре иона  $\text{Ca}^{2+}$  тетраэдрически окружают каждый ион  $\text{F}^-$ ). Если поменять позиции и число катионов и анионов, то получится структурный тип антифлюорита (например, для  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

**Структурный тип рутила.** Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  может кристаллизоваться, в частности, в модификации рутила (рис. 3.3, б)\*. Для катиона  $\text{KЧ} = 6$  (6 оксид-ионов почти октаэдрически окружают катион  $\text{Ti}^{4+}$ ), для аниона  $\text{KЧ} = 3$  (три иона  $\text{Ti}^{4+}$  находятся в вершинах треугольника вокруг аниона).

**Структурный тип  $\beta$ -кристобалита.** Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  кристаллизуется в нескольких полиморфных модификациях\*\* (некоторые из них стабилизированы посторонними атомами). Одна из них  $\text{SiO}_2$  (куб.) —  $\beta$ -кристобалит (рис. 3.3, в), структура которой сходна со структурой сфалерита; в  $\beta$ -кристобалите атом кремния находится на месте каждого атома цинка и серы в сфалерите, а атомы кислорода — между атомами кремния. Другая модификация  $\text{SiO}_2$  —  $\beta$ -тридимит по структуре подобна вюрциту. В  $\beta$ -кристобалите и  $\beta$ -тридимите  $\text{KЧ} = 4$  (для кремния) и 2 (для кислорода).

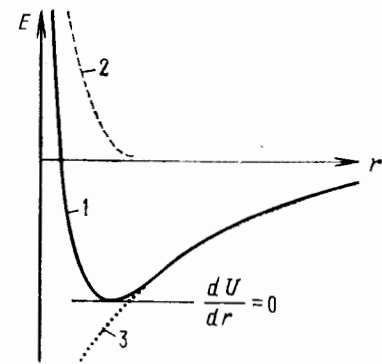
### 3.2. ЭНЕРГИЯ ИОННОЙ РЕШЕТКИ

В электростатической модели энергия ионной кристаллической решетки — это энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно удаленных друг от друга

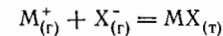
\* Другие полиморфные модификации  $\text{TiO}_2$  носят названия анатаза и брукита. — Прим. ред.

\*\* Эти модификации имеют названия:  $\text{SiO}_2$  (триг.) —  $\alpha$ -кварц,  $\text{SiO}_2$  (гекс.) —  $\beta$ -кварц,  $\text{SiO}_2$  (тетр.) —  $\alpha$ -кристобалит,  $\text{SiO}_2$  (куб.) —  $\beta$ -кристобалит,  $\text{SiO}_2$  (ромб.) —  $\alpha$ -тридимит,  $\text{SiO}_2$  (гекс.) —  $\beta$ -тридимит,  $\text{SiO}_2$  (монокл.) — коэсит,  $\text{SiO}_2$  (тетр.) — стишовит,  $\text{SiO}_2$  (тетр.) — китит,  $\text{SiO}_2$  (куб.) — меланофлогит,  $\text{SiO}_2$  (ам.) — лешательерит. — Прим. ред.

Рис. 3.4. Зависимость энергии взаимодействия пары ионов от расстояния  $r$  между ними:  
1 — общая энергия; 2 — энергия отталкивания, 3 — энергия притяжения



газообразных противоположнозарядных ионов\*:



Следует помнить, что общая энергия решетки должна включать еще энергию неэлектростатических сил, такую, как энергия отталкивания заполненных оболочек, а при более точных расчетах еще энергию дисперсионных сил и нулевую энергию; данное выше определение соответствует 90 % общей энергии. Теоретический расчет энергии ионной решетки был проведен Борном и Ланде.

Рассмотрим энергию пары свободных ионов  $\text{M}^+$  и  $\text{X}^-$ , которые расположены на расстоянии длиной  $r$ . Электростатическая энергия притяжения ионов  $Z^+$  и  $Z^-$  по закону Кулона равна

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.2)$$

где  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Поскольку один из зарядов отрицателен, значение энергии по Кулону также будет отрицательным (по отношению к энергии при бесконечном удалении противоположнозарядных ионов); по абсолютной величине энергия возрастает при уменьшении расстояния (рис. 3.4, точечная кривая, на больших расстояниях совпадающая со сплошной кривой).

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Например, в решетке хлорида натрия происходит притяжение иона к шести ближайшим соседним ионам с противоположным знаком заряда и отталкивание между двенадцатью ближайшими соседними ионами с одинаковым знаком заряда. Учет всех этих взаимодействий описывается константой Маделунга  $A$ . Тогда энергия притяжения пары ионов в некотором кристалле равна

$$E_{\text{пр}} = \frac{AZ^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.3)$$

Значение константы Маделунга определяется видом решетки. Рассмотрим ион  $\text{Na}^+$ , находящийся в центре фрагмента кубической решетки хлорида натрия (отмечен крестиком на рис. 3.5).

\* Согласно определению энергии решетки как энтальпии реакции ее образования значения энергии будут отрицательными (экзотермическая реакция). В последующем изложении автор пользуется и другим определением энергии решетки как положительной энтальпии реакции ее разрушения. — Прим. ред.



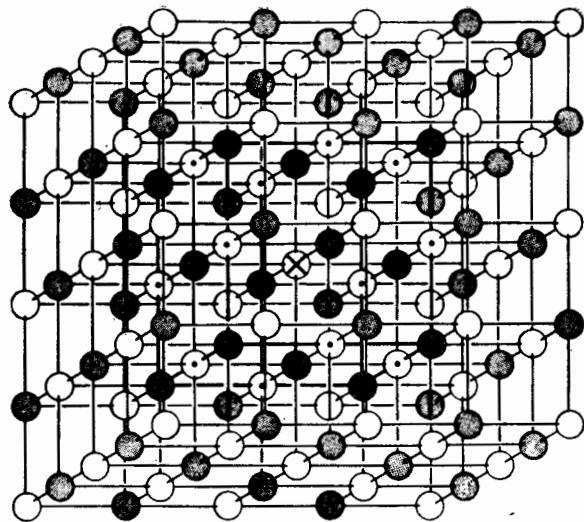


Рис. 3.5. Решетка хлорида натрия

Его ближайшие соседи — шесть хлорид-ионов в центрах граней (отмечены черными кружками), каждый из которых находится на характеристическом расстоянии, определяемом размерами ионов. Следующие ближайшие соседи — двенадцать ионов натрия (отмечены точкой), расположенные по краям элементарной ячейки. Расстояние от взятого иона  $\text{Na}^+$  до этих ионов легко вычислить, зная характеристическое расстояние; так же можно рассчитать расстояние от взятого иона  $\text{Na}^+$  до восьми хлорид-ионов в вершинах куба (обозначены штриховкой) и т. д. В результате получим константу Маделунга (показаны первые три слагаемых):

$$A = 6 - (12/\sqrt{2}) + (8/\sqrt{3}) \dots \quad (3.4)$$

В целом — это сходящийся ряд, поддающийся расчету (особенно легко на ЭВМ). Результаты приведены в табл. 3.1. Значение

Таблица 3.1. Константы Маделунга  $A$  для распространенных структурных типов кристаллов

Структурный тип кристалла	кЧ		A
	катиона	аниона	
Хлорид натрия	6	6	1,74756
Хлорид цезия	8	8	1,76267
Сфалерит	4	4	1,63806
Вюрцит	4	4	1,64132
Флюорит	8	4	2,51939
Рутил	6	3	2,408
Корунд	6	4	4,1719

константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от ионного радиуса и заряда [2].

Из выражения (3.3) следует, что устойчивая решетка не может быть образована только за счет энергии притяжения, которая становится бесконечно большой (по абсолютной величине) на бесконечно малых расстояниях. Но ионы не являются точечными зарядами; их электронные облака отталкиваются друг от друга при очень малых расстояниях (рис. 3.4, кривая 2). Отталкивание ионов мало на больших расстояниях, но становится заметным при сближении ионов.

Борн предположил, что энергия отталкивания определяется выражением

$$E_{от} = B/r^n, \quad (3.5)$$

где  $B$  — некоторая константа.

Информация о показателе степени  $n$  в уравнении Борна (3.5) может быть получена экспериментально из данных о сжимаемости, т. е. из значений предельного сопротивления, которое оказывают ионы при их сближении. Общая энергия  $U$  кристаллической решетки определяется выражением

$$U = E_{пр} + E_{от} = \frac{N_A N_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_A B}{r^n} \quad (3.6)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

Минимум общей энергии (кривая 1 на рис. 3.4) соответствует положению равновесия:

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{AN_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nN_A B}{r^{n+1}} \quad (3.7)$$

т. е. эквивалентности сил электростатического притяжения и отталкивания между ионами. Из выражения (3.7) определим константу  $B$ :

$$B = -\frac{AZ^+ Z^- e^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} \quad (3.8)$$

а из выражений (3.8) и (3.6) — общую равновесную энергию  $U_0$  на равновесном расстоянии  $r_0$ :

$$U_0 = \frac{AZ^+ Z^- N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{AZ^+ Z^- N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 n}$$

или 
$$U_0 = \frac{AN_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.9)$$

Уравнение Борна — Ланде (3.9) позволяет рассчитать общую энергию решетки ионного соединения. Для вычисления  $U_0$  требуется знать только кристаллическую структуру соединения (для выбора значения  $A$ ) и расстояние между ионами  $r_0$ , что можно определить рентгеноструктурным анализом. Значение  $n$  зависит от размеров иона; большие по размерам ионы имеют относительно высокую электронную плотность и, следовательно,



Таблица 3.2. Значения показателя степени  $n$  в уравнении (3.5)

Конфигурация иона	$n$	Конфигурация иона	$n$
[He]	5	[Kr], [Ag <sup>+</sup> ]	10
[Ne]	7	[Xe], [Au <sup>+</sup> ]	12
[Ar], [Cu <sup>+</sup> ]	9		

большие значения  $n$ . Обычно используют обобщенные значения  $n$ , предложенные Полингом (табл. 3.2).

Используем выражение (3.9) для оценки энергии решетки хлорида натрия:

$$A = 1,74746 \text{ (см. табл. 3.1)}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ (пара ионов)/моль}$$

$$Z^+ = +1, \text{ заряд иона Na}^+$$

$$Z^- = -1, \text{ заряд иона Cl}^-$$

$$e = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Кл (Приложение 8)}$$

$$\pi = 3,14159$$

$$e_0 = 8,854185 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/(Дж} \cdot \text{м) (Приложение 8)}$$

$$r_0 = 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ м, сумма ионных радиусов Na}^+ \text{ и Cl}^- \text{ (см. табл. 3.4)}$$

$$n = 8, \text{ усредненное значение для Na}^+ \text{ и Cl}^- \text{ (см. табл. 3.2)}$$

$$U_0 = -755,2 \text{ кДж/моль}$$

Полученное значение  $U_0$  сравнимо с наиболее надежным («лучшим») экспериментальным значением  $-770$  кДж/моль (расхождение составляет 2%), что позволяет использовать расчетные значения  $U_0$  при отсутствии экспериментальных данных.

Для более точного расчета  $E_{от}$  были предложены другие выражения вместо уравнения Борна, уточняющие значение  $U_0$  на  $\approx 12$  кДж/моль. В основном поправки вводятся на силы Лондона (см. разд. 7), нулевую энергию и на теплоемкость. Нулевая энергия — это энергия колебательного движения ионов в решетке при абсолютном нуле (см. разд. 2.1, аналогия с частицей в ящике). Поправка на теплоемкость при некоторой температуре дается выражением

$$\Delta E = \int_0^T (C_{V, MX} - C_{V, M^+} - C_{V, X^-}) dT \quad (3.10)$$

где  $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме для частиц в решетке\*.

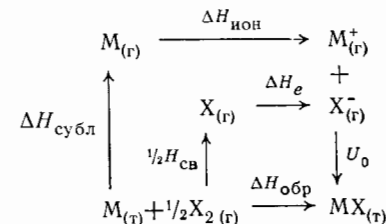
С учетом поправок расчетное значение энергии кристаллической решетки NaCl будет  $U_0 = -777$  кДж/моль; оно превышает экспериментальное значение менее чем на 1%.

### 3.3. ЦИКЛ БОРНА — ГАБЕРА

В соответствии с законом Гесса значение энтальпии реакции не зависит от того, протекает ли реакция в одну или несколько стадий (следствие из первого закона термодинамики, или за-

\* Обычно считается, что  $M^+$  и  $X^-$  — идеальные одноатомные газы с теплоемкостью при постоянном объеме, равной  $\frac{3}{2}R$ .

кона сохранения энергии). В противном случае было бы возможным получение избыточной энергии в циклическом процессе. Борн и Габер применили закон Гесса для расчета энтальпии образования  $\Delta H_{обр}$  ионного твердого вещества [3, 4]. Для образования ионного кристалла  $MX_{(т)}$  из простых веществ  $M_{(т)}$  и  $X_{2(г)}$  цикл Борна — Габера можно изобразить следующим образом:



По закону Гесса имеем:

$$\Delta H_{обр} = \Delta H_{субл} + \Delta H_{св} + \Delta H_{ион} + \Delta H_e + U_0 \quad (3.11)$$

где  $\Delta H_{субл}$  — энтальпия сублимации  $M_{(г)}^*$  (значения  $\Delta H_{субл}$  см. [5]);  $\Delta H_{св}$  — энтальпия атомизации молекулы  $X_2$  (энергия связи  $X-X$  при 0 К плюс  $\frac{3}{2}RT$ , см. Приложение 3);  $\Delta H_{ион}$  — энтальпия положительной ионизации (энергия ионизации  $I_1$ , см. табл. 2.4);  $\Delta H_e$  — энтальпия отрицательной ионизации (сродство к электрону  $A_e$ , см. табл. 2.6);  $U_0$  — энергия данной решетки.

Энтальпия образования ионного соединения может быть рассчитана с использованием уравнения Борна — Ланде (3.9) и цикла Борна — Габера. Рассчитаем, например,  $\Delta H_{обр}$  для NaCl. По уравнению (3.9) было получено значение энергии решетки  $U_0 = -755,2$  кДж/моль; с учетом поправки на теплоемкость ( $-2,1$  кДж/моль) окончательное значение составит  $U_{0,298} = -757,3$  кДж/моль. Суммирование по уравнению (3.11) дает:

$$U_{0,298} = -757,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{ион} = +495,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_e = -348,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\frac{1}{2} \Delta H_{св} = +119,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{субл} = +108,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{обр, 298} = -382,0 \text{ кДж/моль}$$

что хорошо совпадает с экспериментальным значением  $\Delta H_{обр, 298} = -410,9$  кДж/моль.

Исходя из цикла Борна — Габера, можно получить представление об относительном вкладе различных слагаемых энтальпии образования ионных соединений. Например, значения  $\Delta H_{субл}$  и  $\Delta H_{св}$  всегда положительны, но обычно относительно невелики по сравнению с другими слагаемыми и мало изменяются от галогена к галогену\*\*. Процесс ионизации всегда сильно эндотер-

\* Если  $M_{(г)}$  образует одноатомный пар. В случае  $2M_{(г)} \rightarrow M_{2(г)}$  следует добавить еще один этап:  $M_{2(г)} \rightarrow 2M_{(г)}$ ;  $\Delta H_{св}$ , аналогично процессу  $X_{2(г)} \rightarrow 2X_{(г)}$  (см. ниже).

\*\* Энтальпия атомизации  $O_2$  и  $N_2$  значительно выше.

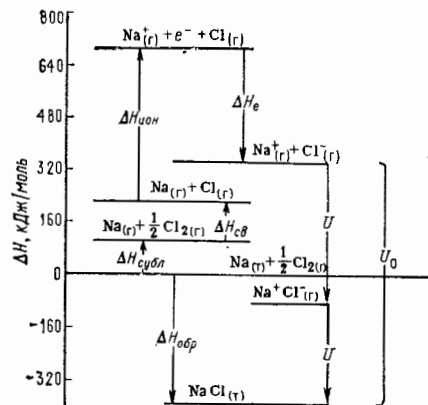


Рис. 3.6. Энтальпийная диаграмма цикла Борна — Габера для хлорида натрия [6]

мичен, а процесс присоединения электрона к атомам галогенов экзотермичен (для халькогенов второе сродство к электрону положительно как результат принудительного введения второго электрона в отрицательный ион  $X^-$ ). Во всяком случае, сумма энергии ионизации и сродства к электрону всегда положительна, и

только значительная экзотермичность притяжения ионов делает ионные соединения устойчивыми.

Некоторое отличие экспериментального значения энтальпии образования  $NaCl$  ( $\Delta H_{обр, 298} = -410,9$  кДж/моль) от рассчитанного по циклу Борна — Габера ( $-382,0$  кДж/моль) объясняется тем, что в этом цикле не учитывалось возникновение ионных пар  $M^+X^-$ . На рис. 3.6 представлена энтальпийная диаграмма образования хлорида натрия с учетом существования ионных пар в газовой фазе.

Большинство слагаемых в цикле Борна — Габера может быть оценено экспериментально с большей или меньшей точностью, кроме энергии решетки  $U_0$ , которая рассчитывается, как описано выше. Вычисления по циклу Борна — Габера можно провести и с целью проверки расчетных значений  $U_0$  (если значение  $\Delta H_{обр}$

Таблица 3.3. Экспериментальные (по циклу Борна — Габера) и расчетные значения энергии решетки галогенидов щелочных элементов (в кДж/моль)

Соль	$U_0$ , эксп	Расчетные значения $U_0$			Соль	$U_0$ , эксп	Расчетные значения $U_0$		
		ур. (3.9)	«лучшее» значение *	ур. (3.12)			ур. (3.9)	«лучшее» значение *	ур. (3.12)
LiF	1034	1008	1033	952,7	KBr	671,1	659,8	679,5	674,9
LiCl	840,1	811,3	845,2	803,7	KI	632,2	623,0	640,2	613,8
LiBr	781,2	766,1	797,9	792,9	RbF	780,3	761,1	777,8	760,2
LiI	718,4	708,4	739,7	713,0	RbCl	682,4	661,5	686,2	661,9
NaF	914,2	902,0	915,0	884,9	RbBr	654,0	636,4	659,0	626,3
NaCl	770,3	755,2	777,8	752,9	RbI	616,7	602,5	622,2	589,9
NaBr	728,4	718,8	739,3	713,4	CsF	743,9	723,0	747,7	713,0
NaI	680,7	663,2	692,0	673,6	CsCl	629,7	622,6	652,3	625,1
KF	812,1	797,5	813,4	788,7	CsBr	612,5	599,6	632,2	602,1
KCl	701,2	687,4	708,8	680,7	CsI	584,5	568,2	601,2	563,6

\* Рассчитано по модифицированному уравнению Борна — Ланде с учетом поправок на поляризацию, отталкивание между всеми ионами и нулевую энергию [7, 8].

определено экспериментально). Результаты представлены в табл. 3.3.

А. Ф. Капустинский установил, что константа Маделунга для различных веществ приблизительно пропорциональна числу атомов, входящих в формульную единицу ионного соединения\*. При отсутствии данных о кристаллической структуре (и, следовательно, при невозможности расчета константы Маделунга) он предложил проводить оценку энергии решетки по уравнению [9—12]:

$$U = \frac{120\,200vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34,5}{r_0}\right) \quad (3.12)$$

где  $v$  — число ионов в формульной единице соединения.

Для хлорида натрия ( $v = 2$ ) рассчитанная по уравнению (3.12) энергия решетки составляет 752,9 кДж/моль, или  $\approx 98\%$  от экспериментального значения; такая точность совпадает с точностью результата, полученного по уравнению Борна — Ланде (3.9).

Цикл Борна — Габера можно применять и для оценки других слагаемых энтальпии образования. Так, по этому циклу удобно вычислять сродство к электрону ввиду трудности его экспериментального определения.

Наконец, на основе цикла Борна — Габера можно оценить энтальпию образования нового или еще не синтезированного соединения (см. также разд. 3.7). Рассмотрим образование гипотетического дихлорида натрия ( $Na^{2+}$ )( $Cl^-$ )<sub>2</sub>. Заряд иона натрия равен ( $2+$ ), и можно ожидать, что энергия его решетки должна быть значительно больше, чем у  $NaCl$ . Предположив, что межъядерные расстояния в кристалле  $NaCl_2$  такие же, как в  $NaCl$ , и что он кристаллизуется в структуре флюорита с константой Маделунга  $A = 2,52$ , по уравнению (3.9) определяем энергию решетки  $U_0 = -2155$  кДж/моль. Суммирование по циклу Борна — Габера дает:

$$\begin{aligned} U_0 &= -2155 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{субл} &= +109 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{ион, 1} &= +496 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{ион, 2} &= +4562 \text{ кДж/моль} \\ 2\Delta H_e &= -698 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{св} &= +240 \text{ кДж/моль} \\ \hline \Delta H_{обр} &= +2554 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

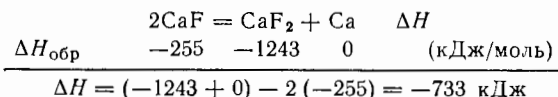
Соединению  $NaCl_2$  отвечает положительное значение энтальпии образования (реакция образования  $NaCl_2$  эндотермична). Основной вклад в  $\Delta H_{обр}$  вносит очень большая энергия ионизации иона  $Na^+$ , что не компенсируется при образовании ионной решетки, и поэтому  $NaCl_2$  не существует.

\* Это следует из того, что определенное число ионов данного размера можно упаковать в решетке строго ограниченным числом способов.

Рассмотрим образование соединений металлов в низших степенях окисления. Например, известно, что твердый  $\text{CaF}_2$  устойчив. Будет ли устойчив твердый  $\text{CaF}$ ? Предположив, что  $\text{CaF}$  будет кристаллизоваться геометрически так же, как  $\text{KF}$ , можно рассчитать энергию его решетки, которая равна  $U_0 = -795$  кДж/моль. Суммирование по циклу Борна — Габера дает:

$$\begin{aligned} U_0 &= -795 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{\text{субл}} &= +201 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{\text{ион}} &= +590 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_e &= -328 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{\text{св}} &= +77 \text{ кДж/моль} \\ \hline \Delta H_{\text{обр}} &= -255 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Энтальпия образования  $\text{CaF}$  ( $-255$  кДж/моль) хотя и небольшая, но вполне приемлемая; она почти такая же, как у твердого  $\text{LiI}$ . Однако  $\text{LiI}$  существует, а  $\text{CaF}$  неизвестен, но даже если бы можно было получить  $\text{CaF}$ , то он самопроизвольно и экзотермически диспропорционировал бы на  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}^*$ :



Рассмотрение устойчивых ионных соединений *sp*-элементов показывает, что все ионы в их кристаллах имеют устойчивые электронные конфигурации ближайших благородных газов. Как надо понимать эту устойчивость? Известно, что энергия образования галогенид-ионов меньше (на 295—350 кДж/моль), чем энергия образования свободных атомов галогенов. В то же время процесс образования таких ионов, как  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , эндотермичен, даже если они и имеют устойчивую конфигурацию благородного газа, т. е. энергия их образования выше (на 400—2300 кДж/моль), чем у свободных атомов. Следовательно, в устойчивость ионов с конфигурацией благородных газов вносит вклад энергия стабилизации ионной решетки (ср. рис. 3.7 и 3.8). Из рис. 3.7 видно, что энтальпия ионизации резко возрастает, когда катион с конфигурацией благородного газа теряет еще один электрон (ср. энтальпии переходов  $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{4+}$ ). Поскольку увеличение заряда катиона положительно сказывается на стабилизации кристаллической решетки соединения, то устойчивыми будут те из них ( $\text{MX}$ ,  $\text{MX}_2$  или  $\text{MX}_3$  на рис. 3.8), для которых заряд катиона высок, но энтальпия его образования (точнее, сумма энтальпии

\* Направление химической реакции определяется значением энергии Гиббса, а не энтальпии, т. е. необходимо учитывать и энтропию реакции ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ). Однако при не очень высоких температурах вклад энтропийного фактора  $T\Delta S$  в энергию Гиббса невелик и знак последней определяется знаком энтальпийного фактора  $\Delta H$ .

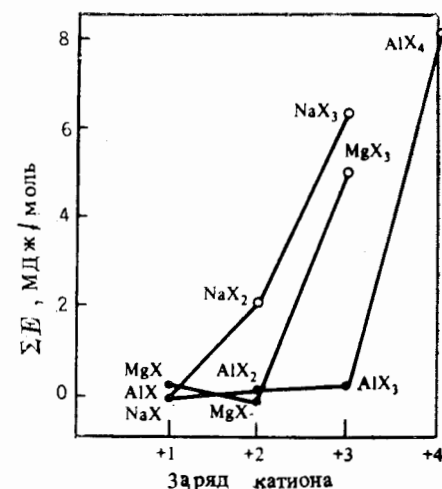
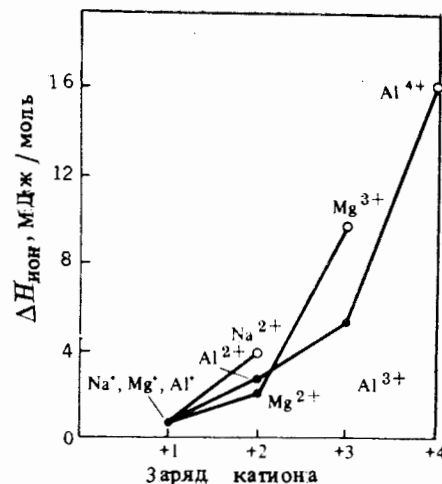


Рис. 3.7. Зависимость энтальпии ионизации свободных катионов от их заряда

Рис. 3.8. Зависимость суммы энергии ионизации катионов и энергии решетки ионных соединений ( $\Sigma E$ ) от заряда катиона.

$\text{NaX}$ ,  $\text{MgX}_2$  и  $\text{AlX}_3$  — реальные соединения, остальные  $\text{MX}$ ,  $\text{MX}_2$ ,  $\text{MX}_3$  и  $\text{MX}_4$  — гипотетические, в которых расстояние между противоположными  $r_0$  принято равным 200 пм

ионизации катиона и сродства к электрону атома, образующего анион) не превышает энергию решетки; отметим, как пример, эндотермичность соединений  $\text{AlX}_4$  по сравнению с  $\text{AlX}_3$ . Таким образом, для *sp*-элементов устойчивыми будут соединения, в которых и катионы, и анионы имеют конфигурацию благородного газа.

У атомов *d*-элементов ионизация отвечает потере либо *ns*-, либо  $(n-1)d$ -электронов, которые достаточно близки по энергии. Следовательно, у атомов *d*-элементов не происходит резкого возрастания энергии последовательной ионизации, и многие *d*-элементы могут образовывать устойчивые ионные соединения, в которых их катионы будут иметь различные заряды.

В заключение следует отметить, что цикл Борна — Габера представляет собой интересный энергетический подход к ионным соединениям, являющийся примером использования термодинамических расчетов в неорганической химии.

### 3.4. ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Выше было показано, что простая электростатическая модель позволяет успешно предсказать энергию ионной решетки и таким образом утверждает идею о существовании ионов. До сих пор использовалось понятие  $r_0 = r_+ + r_-$  (равновесное межъядерное расстояние, равное сумме радиусов катиона и аниона), без уточнения, каков вклад каждого из противоположных

в значение  $r_0$ , т. е. не ставился вопрос, где кончается катион и начинается анион. Поскольку сегодня известно, что чисто ионной связи нет и всегда имеется некоторая степень ее ковалентности (т. е. некоторое перекрывание электронных облаков), такой вопрос кажется уже лишенным всякого смысла. Ниже будет показано, что это не так.

Когда с помощью рентгеновых лучей исследуют структуру такого соединения, как NaCl, то фактически определяют только расположение ионов в пространстве. Современные методы исследования структур позволяют получить экспериментальные контурные диаграммы электронной плотности в ионных кристаллах, например в хлориде натрия (рис. 3.9). Если на такой диаграмме межъядерное расстояние разделить на два отрезка в том месте, где электронная плотность между ионами минимальна, то можно вычислить радиусы ионов. Так, для хлорида натрия ( $KЧ = 6$ )  $r_0 = 283$  пм,  $r_{Na^+} = 116$  пм и  $r_{Cl^-} = 167$  пм. Значения так называемых «традиционных» ионных радиусов можно найти в Приложении 1; в табл. 3.4 приводятся самые последние данные, которые для катионов на 14 пм больше, а для анионов на 14 пм меньше по сравнению с «традиционными» значениями.

Сравнение значений, данных в табл. 3.4, позволяет оценить некоторые факторы, которые влияют на размеры ионов. Если заряд иона остается постоянным, как у катионов лантаноидов (III), то размеры ионов уменьшаются монотонно и незначительно. У *sp*-элементов одного периода заряд иона возрастает, что приводит к сильному уменьшению их радиусов:  $Na^+$  (116 пм),  $Mg^{2+}$  (86 пм),  $Al^{3+}$  (67,5 пм) при  $KЧ = 6$ . Для катионов одного элемента повышение заряда ведет к сжатию не только потому, что ион становится меньше из-за потери элект-

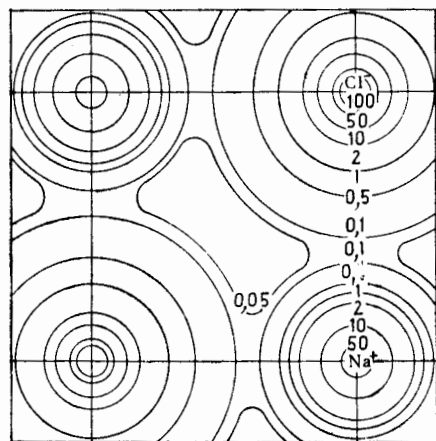


Рис. 3.9. Контурная диаграмма электронной плотности в кристалле NaCl [13]. Числами указана электронная плотность в относительных единицах

Таблица 3.4. Эффективные ионные радиусы [14, 15]

Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм	Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм
$Ac^{3+}$	6	126	$C^{4+}$	3	6
$Ag^{1+}$	2	81		4	29
	4	114	$Ca^{2+}$	6	30
	4 <sup>a</sup>	116		6	114
	5	123		7	120
	6	129		8	126
	7	136		9	132
	8	142		10	137
$Ag^{2+}$	4 <sup>a</sup>	93		12	148
	6	108	$Cd^{2+}$	4	92
$Ag^{3+}$	4 <sup>a</sup>	81		5	101
	6	89		6	109
$Al^{3+}$	4	53		7	117
	5	62		8	124
	6	67,5		12	145
$Am^{2+}$	7	135	$Ce^{3+}$	6	115
	8	140		7	121
	9	145		8	128,3
$Am^{3+}$	6	111,5		9	133,6
	8	123		10	139
$Am^{4+}$	6	99		12	148
	8	109	$Ce^{4+}$	6	101
$As^{3+}$	6	72		8	111
$As^{5+}$	4	47,5		10	121
	6	60		12	128
$At^{7+}$	6	76	$Cf^{3+}$	6	109
$Au^{1+}$	6	151	$Cf^{4+}$	6	96,1
$Au^{3+}$	4 <sup>a</sup>	82		8	106
	6	99	$Cl^{-}$	6	167
$Au^{5+}$	6	71	$Cl^{5+}$	3 <sup>б</sup>	26
$B^{3+}$	3	15	$Cl^{7+}$	4	22
	4	25		6	41
	6	41	$Cm^{3+}$	6	111
$Ba^{2+}$	6	149	$Cm^{4+}$	6	99
	7	152		8	109
	8	156	$Co^{2+}$	4 <sup>в</sup>	72
	9	161		5	81
	10	166		6 <sup>г</sup>	79
	11	171		6 <sup>в</sup>	88,5
	12	175		8	104
$Be^{2+}$	3	30	$Co^{3+}$	6 <sup>г</sup>	68,5
	4	41		6 <sup>в</sup>	75
	6	59	$Co^{4+}$	4	54
$Bi^{3+}$	5	110		6 <sup>в</sup>	67
	6	117	$Cr^{2+}$	6 <sup>г</sup>	87
	8	131		6 <sup>а</sup>	94
$Bi^{5+}$	6	90	$Cr^{3+}$	6	75,5
$Bk^{3+}$	6	110	$Cr^{4+}$	4	55
$Bk^{4+}$	6	97		6	69
	8	107	$Cr^{5+}$	4	48,5
$Br^{1-}$	6	182		6	63
$Br^{3+}$	4 <sup>a</sup>	73		8	71
$Br^{5+}$	3 <sup>б</sup>	45	$Cr^{6+}$	4	40
$Br^{7+}$	4	39		6	58
	6	53	$Cs^{1+}$	6	181

Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм	Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм
Cs <sup>1+</sup>	8	188	Gd <sup>3+</sup>	6	107,8
	9	192		7	114
	10	195		8	119,3
	11	199		9	124,7
	12	202	Ge <sup>2+</sup>	6	87
Cu <sup>1+</sup>	2	60	Ge <sup>4+</sup>	4	53
	4	74		6	67
	6	91	H <sup>1+</sup>	1	-24
Cu <sup>2+</sup>	4	71		2	-4
	4 <sup>a</sup>	71	Hf <sup>4+</sup>	4	72
	5	79		6	85
	6	87		7	90
Cu <sup>3+</sup>	6 <sup>г</sup>	68		8	97
D <sup>1+</sup>	2	4	Hg <sup>1+</sup>	3	111
Dy <sup>2+</sup>	6	121		6	133
	7	127	Hg <sup>2+</sup>	2	83
	8	133		4	110
Dy <sup>3+</sup>	6	105,2		6	116
	7	111		8	128
	8	116,7	Ho <sup>3+</sup>	6	104,1
	9	122,3		8	115,5
Er <sup>3+</sup>	6	103		9	121,2
	7	108,5		10	126
	8	114,4	I <sup>1-</sup>	6	206
	9	120,2	I <sup>5+</sup>	3 <sup>6</sup>	58
Eu <sup>2+</sup>	6	131		6	109
	7	134	I <sup>7+</sup>	4	56
	8	139		6	67
	9	144	In <sup>3+</sup>	4	76
	10	149		6	94
Eu <sup>3+</sup>	6	108,7		8	106
	7	115	Ir <sup>3+</sup>	6	82
	8	120,6	Ir <sup>5+</sup>	6	71
	9	126	Ir <sup>4+</sup>	6	76,5
F <sup>1-</sup>	2	114,5	K <sup>1+</sup>	4	151
	3	116		6	152
	4	117		7	160
	6	119		8	165
F <sup>7+</sup>	6	22		9	169
Fe <sup>2+</sup>	4 <sup>а, в</sup>	77		10	173
	4 <sup>а, в</sup>	78		12	178
	6 <sup>г</sup>	75	La <sup>3+</sup>	6	117,2
	6 <sup>в</sup>	92		7	124
	8 <sup>в</sup>	106		8	130
Fe <sup>3+</sup>	4 <sup>в</sup>	63		9	135,6
	5	72		10	141
	6 <sup>г</sup>	69		12	150
	6 <sup>в</sup>	78,5	Li <sup>1+</sup>	4	73
	8 <sup>в</sup>	92		6	90
	8 <sup>в</sup>	92		8	106
Fe <sup>4+</sup>	6	72,5		8	106
Fe <sup>6+</sup>	4	39	Lu <sup>3+</sup>	6	100,1
Fr <sup>1+</sup>	6	194		8	111,7
Ga <sup>3+</sup>	4	61		9	117,2
	5	69	Mg <sup>2+</sup>	4	71
	6	76		5	80

Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм	Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм
Mg <sup>2+</sup>	6	86	Ni <sup>4+</sup>	6 <sup>г</sup>	62
	8	103	No <sup>2+</sup>	6	124
Mn <sup>2+</sup>	4 <sup>в</sup>	80	Np <sup>2+</sup>	6	124
	5 <sup>в</sup>	89	Np <sup>3+</sup>	6	115
	6 <sup>г</sup>	81	Np <sup>4+</sup>	6	101
	6 <sup>в</sup>	97		8	112
	7 <sup>в</sup>	104	Np <sup>5+</sup>	6	89
	8	110	Np <sup>6+</sup>	6	86
Mn <sup>3+</sup>	5	72	Np <sup>7+</sup>	6	85
	6 <sup>г</sup>	72	O <sup>2-</sup>	2	121
	6 <sup>в</sup>	78,5		3	122
Mn <sup>4+</sup>	4	53		4	124
	6	67		4	124
Mn <sup>5+</sup>	4	47		6	126
Mn <sup>6+</sup>	4	39,5		8	128
Mn <sup>7+</sup>	4	39	OH <sup>1-</sup>	2	118
	6	60		3	120
Mo <sup>3+</sup>	6	83		4	121
Mo <sup>4+</sup>	6	79		6	123
Mo <sup>5+</sup>	4	60	Os <sup>4+</sup>	6	77
	6	75	Os <sup>5+</sup>	6	71,5
Mo <sup>6+</sup>	4	55	Os <sup>6+</sup>	5	63
	5	64		6	68,5
	6	73	Os <sup>7+</sup>	6	66,5
	7	87	Os <sup>8+</sup>	4	53
N <sup>3-</sup>	4	132	P <sup>3+</sup>	6	58
N <sup>3+</sup>	6	30	P <sup>5+</sup>	4	31
N <sup>5+</sup>	3	4,4		5	43
	6	27		6	52
Na <sup>1+</sup>	4	113	Pa <sup>3+</sup>	6	118
	5	114	Pa <sup>4+</sup>	6	104
	6	116		8	115
	7	126	Pa <sup>5+</sup>	6	92
	8	132		8	105
	9	138		9	109
	12	153	Pb <sup>2+</sup>	4 <sup>6</sup>	112
Nb <sup>3+</sup>	6	86		6	133
Nb <sup>4+</sup>	6	82		7	137
	8	93		8	143
Nb <sup>5+</sup>	4	62		9	149
	6	78		10	154
	7	83		11	159
	8	88		12	163
Nd <sup>2+</sup>	8	143	Pb <sup>4+</sup>	4	79
	9	149		5	87
Nd <sup>3+</sup>	6	112,3		6	91,5
	8	124,9		8	108
	9	130,3	Pd <sup>1+</sup>	2	73
	12	141	Pd <sup>2+</sup>	4 <sup>a</sup>	78
Ni <sup>2+</sup>	4	69		6	100
	4 <sup>a</sup>	63	Pd <sup>3+</sup>	6	90
	5	77	Pd <sup>4+</sup>	6	75,5
	6	83	Pm <sup>3+</sup>	6	111
Ni <sup>3+</sup>	6 <sup>г</sup>	70		8	123,3
	6 <sup>а</sup>	74		9	128,4
			Po <sup>4+</sup>	6	108

Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм	Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм
Po <sup>4+</sup>	8	122	Se <sup>6+</sup>	6	56
Po <sup>6+</sup>	6	81	Si <sup>4+</sup>	4	40
Pr <sup>3+</sup>	6	113		6	54
	8	126,6	Sm <sup>2+</sup>	7	136
	9	131,9		8	141
Pr <sup>4+</sup>	6	99		9	146
	8	110	Sm <sup>3+</sup>	6	109,8
Pt <sup>2+</sup>	4 <sup>a</sup>	74		7	116
	6	94		8	121,9
Pt <sup>4+</sup>	6	76,5		9	127,2
Pt <sup>5+</sup>	6	71		12	138
Pu <sup>3+</sup>	6	114	Sn <sup>4+</sup>	4	69
Pu <sup>4+</sup>	6	100		5	76
	8	110		6	83
Pu <sup>5+</sup>	6	88		7	89
Pu <sup>6+</sup>	6	85		8	95
Ra <sup>2+</sup>	8	162	Sr <sup>2+</sup>	6	132
	12	184		7	135
Rb <sup>1+</sup>	6	166		8	140
	7	170		9	145
	8	175		10	150
	9	177		12	158
	10	180	Ta <sup>3+</sup>	6	86
	11	183	Ta <sup>4+</sup>	6	82
	12	186	Ta <sup>5+</sup>	6	78
	14	197		7	83
Re <sup>4+</sup>	6	77		8	88
Re <sup>5+</sup>	6	72	Tb <sup>3+</sup>	6	106,3
Re <sup>6+</sup>	6	69		7	112
Re <sup>7+</sup>	4	52		8	118
	6	67		9	123,5
Rh <sup>3+</sup>	6	80,5	Tb <sup>4+</sup>	6	90
Rh <sup>4+</sup>	6	74		8	102
Rh <sup>5+</sup>	6	69	Tc <sup>4+</sup>	6	78,5
Ru <sup>3+</sup>	6	82	Tc <sup>5+</sup>	6	74
Ru <sup>4+</sup>	6	76	Tc <sup>7+</sup>	4	51
Ru <sup>5+</sup>	6	70,5		6	70
Ru <sup>7+</sup>	4	52	Te <sup>2-</sup>	6	207
Ru <sup>8+</sup>	4	50	Te <sup>4+</sup>	3	66
S <sup>2-</sup>	6	170		4	80
S <sup>4+</sup>	6	51		6	111
	7	110	Te <sup>6+</sup>	4	57
	8	115,9		6	70
	9	121,5		7	106,5
S <sup>6+</sup>	4	26		8	112,5
	6	43		9	118,2
Sb <sup>3+</sup>	4 <sup>b</sup>	90	Th <sup>4+</sup>	6	108
	5	94		8	119
	6	90		9	123
Sb <sup>5+</sup>	6	74		10	127
Sc <sup>3+</sup>	6	88,5		11	132
	8	101		12	135
Se <sup>2-</sup>	6	184	Ti <sup>2+</sup>	6	100
Se <sup>4+</sup>	6	64	Ti <sup>3+</sup>	6	81
Se <sup>6+</sup>	4	42	Ti <sup>4+</sup>	4	56

Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм	Ион	КЧ	$r_+$ ( $r_-$ ), пм
Ti <sup>4+</sup>	5	65	V <sup>4+</sup>	5	67
	6	74,5		6	72
	8	88		8	86
Tl <sup>1+</sup>	6	164	V <sup>5+</sup>	4	49,5
	8	173		5	60
	12	184		6	68
Tl <sup>3+</sup>	4	83	W <sup>4+</sup>	6	80
	6	102,5	W <sup>5+</sup>	6	76
Tm <sup>2+</sup>	8	112	W <sup>6+</sup>	4	56
	6	117		5	65
	7	123		6	74
Tm <sup>3+</sup>	6	102	Xe <sup>8+</sup>	4	54
	8	113,4		6	62
	9	119,2	Y <sup>3+</sup>	6	104
U <sup>3+</sup>	6	116,5	Yb <sup>2+</sup>	6	116
U <sup>4+</sup>	6	103		7	122
	7	109		8	128
	8	114	Yb <sup>3+</sup>	6	100,8
	9	119	Zn <sup>2+</sup>	4	74
	12	131		5	82
U <sup>5+</sup>	6	90		6	88
	7	98		8	104
U <sup>6+</sup>	2	59	Zr <sup>4+</sup>	4	73
	4	66		5	80
	6	87		6	86
	7	95		7	92
	8	100		8	98
V <sup>2+</sup>	6	93		9	103
V <sup>3+</sup>	6	78			

<sup>a</sup> Плоскоквадратное окружение. <sup>b</sup> Пирамидальное окружение. <sup>в</sup> Высокоспиновое состояние. <sup>г</sup> Низкоспиновое состояние.

тронной плотности, но и потому, что с повышением заряда катион в большей степени притягивает анионы. Например, в комплексах ионах  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{FeCl}_4]^-$  длина связи  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cl}$  на 11 пм короче, чем длина связи  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cl}$  [16].

Как для катионов, так и для анионов кристаллические радиусы увеличиваются с возрастанием координационного числа. При повышении координационного числа сила отталкивания между противоионами возрастает и заставляет их немного раздвигаться. Рассмотрение ионов в решетке как абсолютно жестких шаров является весьма упрощенным. Некоторые анионы, такие, как фторидный и оксидный, обладают малой сжимаемостью, и поэтому значения радиусов, приведенные в табл. 3.4, получены в первую очередь по данным для кристаллов фторидов и оксидов. Для больших по размерам и более «мягких» анионов данных значительно меньше (например, сведения по сульфидам см. в [17]).

Оценка размеров многоатомных ионов, таких, как  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ , представляет интерес для понимания свойств ионных

Таблица 3.5. Термохимические радиусы  $r_{\text{ТХ}}$  многоатомных ионов [21]

Ион	$r_{\text{ТХ}}$ , пм	Ион	$r_{\text{ТХ}}$ , пм
Катионы		Анионы	
$\text{NH}_4^+$	151	$\text{N}_3^-$	181
$\text{Me}_4\text{N}^+$	215	$\text{NCO}^-$	189
$\text{PH}_4^+$	171	$\text{NCS}^-$	199
Анионы		$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	176
$[\text{AlCl}_4]^-$	281	$\text{NO}_2^-$	178
$[\text{BCl}_4]^-$	296	$\text{NO}_3^-$	165
$[\text{BF}_4]^-$	218	$\text{O}_2^-$	144
$[\text{BH}_4]^-$	179	$\text{O}_2^{2-}$	159
$\text{BrO}_3^-$	140	$\text{OH}^-$	119
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	148	$[\text{PbCl}_6]^{2-}$	334
$\text{CN}^-$	177	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	305
$\text{CO}_3^{2-}$	164	$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	328
$\text{ClO}_3^-$	157	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	279
$\text{ClO}_4^-$	226	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	299
$[\text{CoCl}_4]^-$	305	$[\text{PtF}_6]^{2-}$	282
$[\text{CoF}_6]^{2-}$	230	$[\text{PtI}_6]^{2-}$	328
$[\text{CrF}_6]^{2-}$	238	$\text{SO}_4^{2-}$	244
$\text{CrO}_4^{2-}$	242	$[\text{SbCl}_6]^-$	337
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	307	$\text{SeO}_3^{2-}$	225
$[\text{FeCl}_4]^-$	344	$\text{SeO}_4^{2-}$	235
$[\text{GaCl}_4]^-$	275	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	245
$[\text{GeCl}_6]^{2-}$	314	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	349
$[\text{GeF}_6]^{2-}$	252	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	335
$\text{HCOO}^-$	155	$[\text{SnI}_6]^{2-}$	382
$\text{HCO}_3^-$	142	$[\text{TiBr}_6]^{2-}$	338
$[\text{HCl}_2]^-$	187	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	317
$[\text{HF}_2]^-$	158	$[\text{TiF}_6]^{2-}$	275
$\text{HS}^-$	193	$\text{VO}_3^-$	168
$\text{HSe}^-$	191	$\text{VO}_4^{3-}$	246
$\text{IO}_3^-$	108	$[\text{ZnBr}_4]^{2-}$	285
$[\text{IO}_2\text{F}_2]^-$	163	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	272
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	221	$[\text{ZnI}_4]^{2-}$	309
$[\text{MnCl}_6]^{2-}$	308		
$[\text{MnF}_6]^{3-}$	242		
$\text{MnO}_4^-$	215		

соединений типа  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Определение радиусов сопряжено со значительными экспериментальными трудностями; к тому же размеры многоатомных ионов весьма зависят от состава соединения. Например, по одним данным радиус катиона аммония составляет 175 пм, а по другим данным он такой же, как у  $\text{Rb}^+$ , а именно 166 пм [18]. Хотя различие это небольшое, но природа его не выяснена.

К. Б. Яцимирский предложил удобный метод для расчета радиуса многоатомных ионов [19, 20]. Сначала по циклу Борна — Габер, используя известное значение энтальпии образования, оценивают энергию кристаллической решетки. Затем находят, какое значение радиуса иона согласуется с этой энергией решетки. Найденные этим методом радиусы называются термохимическими. Сводка таких значений (с учетом поправок табл. 3.4) представлена в табл. 3.5. Из-за несферичности многих из этих ионов, таких, как  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , не всегда можно использовать их радиусы в расчетах. Применение термохимических радиусов может быть оправдано только в термодинамических расчетах для новых или гипотетических соединений.

Следует отметить, что если радиусы галогенид-ионов увеличиваются при возрастании порядкового номера галогена:  $\text{Cl}^-$  (167 пм) —  $\text{Br}^-$  (182 пм) —  $\text{I}^-$  (206 пм), то радиусы кислородсодержащих анионов уменьшаются:  $\text{ClO}_3^-$  (157 пм) —  $\text{BrO}_3^-$  (140 пм) —  $\text{IO}_3^-$  (108 пм). Конечно, нельзя сравнивать значения для  $\text{I}^-$  и для  $\text{IO}_3^-$ , так как они получены разными методами, но закономерность в изменении радиусов галогенат-ионов, вероятно, достойна обсуждения (см. разд. 17).

Тетраэдрические ионы, симметрия которых достаточно велика, можно рассматривать как псевдосферические. Сравнение в этом случае оправдано: например, известно изменение ионных радиусов в рядах  $[\text{BeF}_4]^{2-} > [\text{BF}_4]^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-} \approx \text{MnO}_4^- > \text{ClO}_4^-$ .

### 3.5. УПАКОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Упаковка атомов в решетке может быть различной. Это можно легко подтвердить опытом с монетами. Набор из семи монет одинакового размера, например двухкопеечных, можно расположить так, что шесть из них укладываются вокруг одной, т.е. каждая соприкасается с другой и с центральной монетой. Такая упаковка дает представление о координационном числе, равном 6. С другой стороны, вокруг двухкопеечной монеты можно расположить лишь пять трехкопеечных или четыре рублевые монеты\* (КЧ = 5 и 4). Этот опыт иллюстрирует зависимость между размерами ионов и оптимальным координационным числом.

Рассмотрим влияние заряда на упаковку. Если все атомы нейтральные, то наиболее эффективная двумерная решетка отвечает плотнейшей упаковке с шестикоординационным окружением (рис. 3.10, а). Если ионы имеют одинаковые размеры, но противоположны по заряду, шестикоординационная решетка оказывается неустойчивой, так как будет происходить сильное отталкивание

\* В этих случаях боковые монеты друг с другом не соприкасаются.



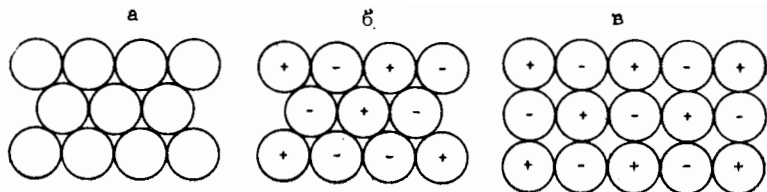


Рис. 3.10. Двухмерные кристаллические решетки:

**а**—устойчивая шестикоординатная плотноупакованная решетка из нейтральных атомов; **б**—неустойчивая шестикоординатная решетка из ионов; **в**—устойчивая четырехкоординатная решетка из ионов

соседних однотипных ионов (рис. 3.10, б). В этом случае устойчивой упаковке ионов соответствует квадратная решетка (рис. 3.10, в).

Те же принципы упаковки заложены в формировании трехмерных решеток. Рассмотрим кристаллическую решетку, состоящую только из незаряженных атомов, например, в металле или в твердом инертном газе. Первый слой атомов соответствует двухмерной плотнейшей упаковке (рис. 3.10, а). Второй слой атомов будет таким же, но центры атомов расположатся над углублениями первого слоя (отмечены маленькими кружками на рис. 3.11, а). Однако заняты будут не все места над углублениями, а лишь половина их по соотношению геометрии (либо светлые кружки, либо темные) [22, 23]. Предположим, что атомы второго слоя заняли места над светлыми кружками, как показано на рис. 3.11, б. Третий слой может заполняться двумя способами: либо атомы разместятся точно над атомами первого слоя, либо над углублениями, обозначенными на рис. 3.11, б темными кружками. При расположении атомов по первому способу реализуется *гексагональная плотнейшая упаковка* атомов (слои чередуются как АВАВАВ, рис. 3.12, а). При втором расположении реализуется *кубическая плотнейшая упаковка* (чередование слоев ВАСВАС, рис. 3.12, б). Поскольку плотность этих упаковок одинакова (максимальна), координационное число также одинаково и максимально (равно 12).

Происхождение термина гексагональная плотнейшая упаковка иллюстрирует рис. 3.13 а; элементарная ячейка показана в виде гексагональной призмы; основания призмы — два шестиугольника, образованные центрами шести внешних атомов первого и третьего слоев. Аналогично, на рис. 3.13, б изображена элементарная ячейка с кубической плотнейшей упаковкой, которая идентична гранецентрированной кубической ячейке.

Благородные газы и почти все металлы кристаллизуются либо с гексагональной, либо с кубической плотнейшей упаковкой. Однако кристаллы щелочных металлов, бария и некоторых переходных металлов относятся к другой кубической системе, объемно центрированной; причины этого различия неизвестны.

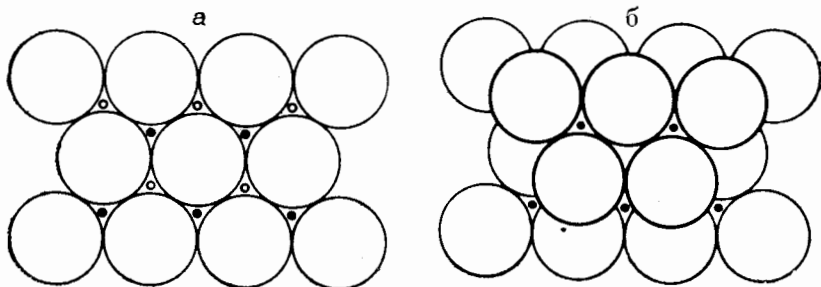


Рис. 3.11. Образование трехмерной кристаллической решетки:

**а**—возможные альтернативные места для размещения атомов второго слоя (белые или черные кружки); **б**—размещенные атомы второго слоя (над белыми кружками)

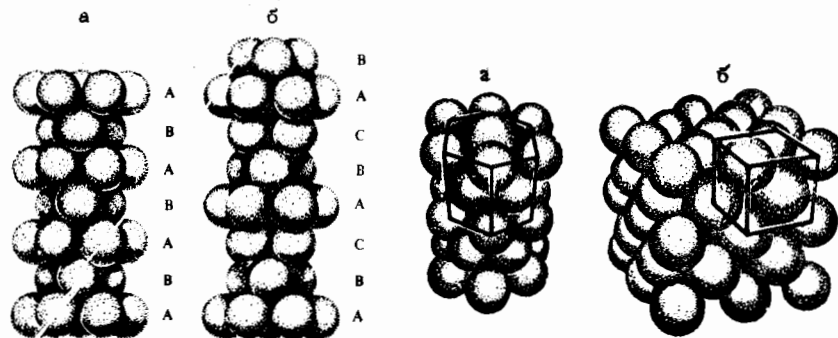


Рис. 3.12. Расположение слоев в решетке с гексагональной (а) и кубической (б) плотнейшей упаковкой

Рис. 3.13. Элементарные ячейки кристаллических решеток с гексагональной (а) и кубической (б) плотнейшей упаковкой

Если упакованные в решетке частицы являются заряженными атомами (катионами и анионами), а не нейтральными, плотнейшая упаковка перестает быть самой устойчивой. Рассмотрим кристалл LiI, в котором иодид-ионы намного больше по размерам катионов лития, и можно считать, что анионы составляют основу решетки — кубическую плотнейшую упаковку, а малые по размерам ионы  $Li^+$  занимают пустоты этой решетки, возможно, слегка раздвигая ионы  $I^-$  и уменьшая тем самым отталкивание между ними. Поскольку в решетке существует два геометрических вида пустот (см. рис. 3.11, а, светлые кружки — тетраэдрические пустоты, темные кружки — октаэдрические, потому что именно таким будет окружение атома, помещенного в данную позицию), в принципе катион может занять пустоты либо одного вида, либо другого. В кристалле иодида лития ионы  $Li^+$  располагаются в октаэдрических пустотах, что приводит к структурному типу NaCl.

Другой пример — кристаллы ZnS. Ионы  $Zn^{2+}$  занимают всегда тетраэдрические пустоты либо в гексагональной (структурный тип вюрцита), либо в кубической плотнейшей упаковке ионов  $S^{2-}$  (структурный тип сфалерита) [24].

Размеры ионов являются определяющими при выборе октаэдрического или тетраэдрического окружения, но на этот выбор влияет также наличие ковалентной составляющей связи с гибридизацией атомных орбиталей катиона (например,  $d^2sp^3$  — для октаэдрических пустот или  $sp^3$  — для тетраэдрических), а иногда и стабилизирующего поля лигандов — анионов (см. разд. 10). Если размеры катионов и анионов примерно одинаковы, то решетку кристалла можно рассматривать как суперпозицию двух подрешеток ионов. Например, решетка CsCl — это наложение двух простейших кубических подрешеток ионов  $Cs^+$  и ионов  $Cl^-$ , результатом чего является формирование объемно центрированной кубической решетки CsCl с  $KЧ=8$  (ионы  $Cl^-$  в вершинах куба и ион  $Cs^+$  в центре этого куба, либо наоборот).

### 3.6. ОТНОШЕНИЕ ИОННЫХ РАДИУСОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Размеры октаэдрической пустоты в решетке плотноупакованных анионов нетрудно рассчитать. На рис. 3.14 показано геометрическое расположение шести анионов и катиона. Очевидно, что катет прямоугольного треугольника (пунктир на рис. 3.14, б) равен  $2r_-$ , а гипотенуза ( $2r_- + 2r_+$ ). Отсюда:

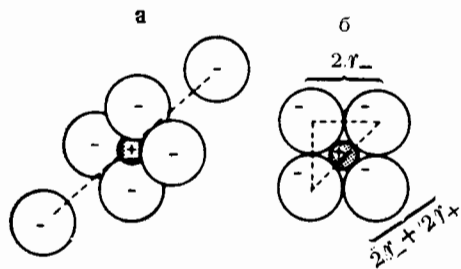


Рис. 3.14. Октаэдрическая пустота, занятая катионом (а), и определение ее геометрических размеров (б)

$$2r_- / (2r_- + 2r_+) = \sin 45^\circ = 0,707 \text{ и } r_+ / r_- = 0,414 \text{ или } r_- / r_+ = 2,42. \text{ При отношении } r_+ / r_-, \text{ равном } 0,414, \text{ катион еще доста-}$$

точно велик и не позволяет анионам контактировать между собой при его октаэдрическом окружении. Если  $r_+ / r_- < 0,414$ , то окружение катиона станет тетраэдрическим. Наименьшее значение отношения  $r_+ / r_-$ , при котором сохраняется тетраэдрическое окружение, равно 0,225. Таким образом, в интервале  $0,225 < r_+ / r_- < 0,414$  катионы будут предпочтительно занимать тетраэдрические пустоты, а при  $r_+ / r_- > 0,414$  — октаэдрические. Для кубического окружения нижний предел  $r_+ / r_- = 0,732$ , а верхний —  $r_+ / r_- = 1,000$  (табл. 3.6). При  $r_+ / r_- > 1,000$  предпочтительным станет додекаэдрическое окружение (КЧ = 12), не встречающееся в ионных кристаллах, но возможное в кристаллах двойных оксидов металлов и в плотноупакованных атомных решетках.

Использование ионных радиусов для предсказания структурного типа кристалла рассмотрим на следующем примере. В кристалле  $\text{BeS}$   $r_{\text{Be}^{2+}} / r_{\text{S}^{2-}} = 59 \text{ пм} / 170 \text{ пм} = 0,35$  (из табл. 3.4 следует, что  $r_+$  и  $r_-$  зависят от вида окружения ионов. Поэтому здесь для расчета выбраны значения  $r_+$  и  $r_-$  при усредненном координационном числе 6). В соответствии с данными табл. 3.6 для  $\text{BeS}$  следует ожидать образования плотноупакованной решетки ионов  $\text{S}^{2-}$ , тетраэдрические пустоты которой будут заняты ионами  $\text{Be}^{2+}$ . Данное предсказание подтверждается экспериментально — кристалл  $\text{BeS}$  относится к структурному типу вюрцита.

Аналогично можно предсказать, что в кристалле  $\text{NaCl}$  ионы  $\text{Na}^+$  занимают октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке ионов  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{Na}^+} / r_{\text{Cl}^-} = 116 \text{ пм} / 167 \text{ пм} = 0,69$ ), а в кристалле  $\text{CsCl}$  ионы  $\text{Cs}^+$  находятся в окружении 8 ионов  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Cl}^-} =$

Таблица 3.6. Координационное число и верхние пределы отношения радиусов  $r_+ / r_-$ , при которых сохраняется соответствующее окружение

КЧ	Окружение	$r_+ / r_-^*$	Структурный тип
4	Тетраэдрическое	0,414 (2,42)	Сфалерит, вюрцит
6	Октаэдрическое	0,732 (1,37)	$\text{NaCl}$ , рутил
8	Кубическое	1,000 (—)	$\text{CsCl}$ , флюорит

\* В скобках — нижний предел отношения  $r_- / r_+$ .

$= 181 \text{ пм} / 167 \text{ пм} = 1,08$ ); в последнем случае также очевидно, что ионы  $\text{Cl}^-$  не будут находиться в плотнейшей упаковке ( $r_+ / r_- > 1,000$ ).

Рис. 3.15 показывает возможность предсказания координационного окружения, исходя из зависимости устойчивости кубической решетки от отношения  $r_+ / r_-$ . Так, при  $r_+ / r_- = 0,8$  наибольшей устойчивостью обладает решетка с кубическим окружением катионов (КЧ = 8); такую решетку имеет  $\text{CsCl}$ . При  $r_+ / r_- < 0,732$  (перегиб на кривой для восьмикоординационных решеток) самой устойчивой будет решетка с КЧ = 6 типа  $\text{NaCl}$ . С другой стороны, так как различие для структурных типов  $\text{CsCl}$  и  $\text{NaCl}$  невелико, при  $r_+ / r_- > 0,732$  предсказать точную структуру затруднительно и, следовательно, для конкретного вещества можно ожидать образование полиморфных модификаций с разными координационными числами.

Для предсказания окружения ионных кристаллов состава 1:2 или 2:1, например  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{S}$ , применение отношения  $r_+ / r_-$  не так очевидно, поскольку необходимо выполнить два расчета и при окончательном выводе учесть разное число катионов и анионов в решетке. Так, для кристалла  $\text{SrF}_2$  имеем:

$$r_{\text{Sr}^{2+}} / r_{\text{F}^-} = 132 \text{ пм} / 119 \text{ пм} = 1,11 \quad (\text{КЧ} = 8 \text{ для } \text{Sr}^{2+})$$

$$r_{\text{F}^-} / r_{\text{Sr}^{2+}} = 119 \text{ пм} / 132 \text{ пм} = 0,90 \quad (\text{КЧ} = 8 \text{ для } 2\text{F}^-)$$

Следовательно, можно предсказать, что ион  $\text{Sr}^{2+}$  будет находиться в восьмикоординационном окружении ионов  $\text{F}^-$ , тогда как каждый ион  $\text{F}^-$  будет окружен 4 ионами  $\text{Sr}^{2+}$  (КЧ = 4 для  $\text{F}^-$ ); результатом будет структурный тип флюорита.

Другой пример — кристалл  $\text{SnO}_2$ ; для него имеем:

$$r_{\text{Sn}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 83 \text{ пм} / 126 \text{ пм} = 0,66 \quad (\text{КЧ} = 6 \text{ для } \text{Sn}^{4+})$$

$$r_{\text{O}^{2-}} / r_{\text{Sn}^{4+}} = 126 \text{ пм} / 83 \text{ пм} = 1,52 \quad (\text{КЧ} = 6 \text{ для } 2\text{O}^{2-})$$

Полученные значения свидетельствуют о возможной кристаллизации  $\text{SnO}_2$  в структуре рутила. Выводы о структуре  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SnO}_2$  подтверждаются экспериментально.

Не следует придавать отношению  $r_+ / r_-$  универсальный характер. Так, даже  $\text{ZnS}$  «нарушает» правило, поскольку формально отношение значений радиусов (для КЧ = 6 как

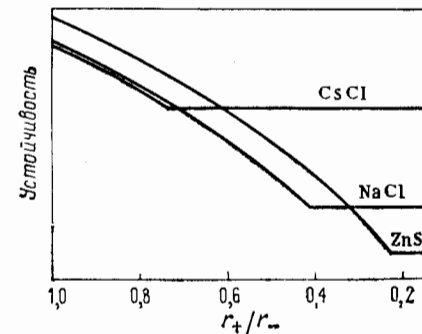


Рис. 3.15. Зависимость устойчивости кубических решеток при различном окружении катионов от отношения  $r_+ / r_-$  [25]

усредненного) приводит к предсказанию шестикоординационного окружения для  $Zn^{2+}$  и  $S^{2-}$  в сфалерите и вюрците ( $r_{Zn^{2+}}/r_{S^{2-}} = 88 \text{ пм}/170 \text{ пм} = 0,52$ ). Если же для расчета взять значение радиуса иона  $Zn^{2+}$  для КЧ = 4 (для иона  $S^{2-}$  такое значение неизвестно), то отношение будет равно

$$r_{Zn^{2+}}/r_{S^{2-}} = 74 \text{ пм}/170 \text{ пм} = 0,44 \quad (\text{КЧ} = 4 \text{ для } Zn^{2+}),$$

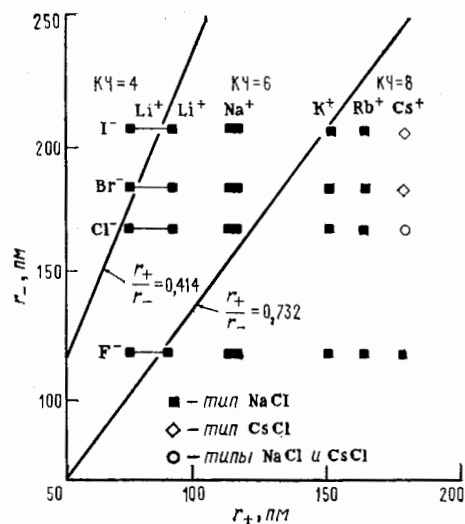
что больше соответствует действительности (тетраэдрическое окружение с верхним пределом 0,414).

Несовпадение рассчитанного и наблюдаемого окружения свидетельствует о ковалентности связей в решетке. Например, в HgS (структурный тип сфалерита, но  $r_+/r_- = 0,65$ ) доминирует  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей ртути, и решетку этого и подобных соединений лучше рассматривать как бесконечную ковалентную, чем как ионную. Выше ионные решетки рассматривались как составленные из абсолютно упругих, «несжимаемых» шаров — катионов и анионов. При увеличении степени ковалентности связей увеличивается взаимная поляризация атомов, их размеры изменяются, а взаимное расположение начинает подчиняться определенной направленности гибридных орбиталей.

Существуют и другие исключения в использовании отношения  $r_+/r_-$ , которые нельзя объяснить ковалентным характером связей в решетке. Например, для бромида и иодида лития (рис. 3.16) отношение  $r_+/r_-$  предсказывает структурные типы ZnS (КЧ = 4) и NaCl (КЧ = 6), а в действительности и LiBr, и LiI кристаллизуются в решетке NaCl. Еще большее несоответствие

наблюдается между результатом теоретического предсказания окружения для NaF, CsF и всех галогенидов калия и рубидия (КЧ = 8) с экспериментальными данными (структурный тип NaCl, КЧ = 6). Предсказываемая восьмикоординационная структура CsCl не наблюдается и для большинства оксидов MO даже при больших размерах катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ .

Рис. 3.16. Экспериментальная и предсказываемая отношением  $r_+/r_-$  кристаллическая структура галогенидов щелочных элементов

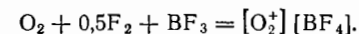


### 3.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Такие параметры, как ионные радиусы и энергии ионизации, могут быть использованы для предсказания возможного существования ионных соединений. Например, рассмотрим возможность существования тетрафторобората (III) диоксигенила ( $O_2^+$ )[BF<sub>4</sub>]. На первый взгляд кажется, что такого соединения не может быть, так как кислород обладает тенденцией скорее приобретать электроны, чем терять их. Однако первая энергия ионизации молекулы  $O_2$  хотя и велика, но химически достижима (1164 кДж/моль, ср. для Hg 1009 кДж/моль). Для расчета энергии решетки необходимо иметь хотя бы оценочное значение ионного радиуса  $O_2^+$ . Вероятно, его размеры близки к размерам двухатомного иона  $CN^-$  (термохимический радиус 177 пм); кроме того, оценка  $r_{O_2^+}$  по ковалентному радиусу  $O_2$  и радиусу Ван-дер-Ваальса для  $O_2$  дает примерно такое же значение (см. разд. 7), если учесть, что при потере электрона молекулой  $O_2$  размеры частицы уменьшаются. При значениях радиусов  $r_{O_2^+} = 177 \text{ пм}$ ,  $r_{[BF_4]^-} = 218 \text{ пм}$  и  $r_0 = 395 \text{ пм}$  по уравнению Капустинского (3.12) энергия решетки этого соединения равна —539 кДж/моль.

Вторая оценка энергии решетки базируется на константе Маделунга. Выбор ее зависит от структурного типа вещества. При отношении  $r_+/r_-$ , равном 0,81, допустимы структурные типы NaCl и CsCl одновременно. Поэтому можно взять среднее значение константы Маделунга  $A = 1,75$  (см. табл. 3.1). По уравнению Борна — Ланде (3.9) получаем значение энергии ионной решетки —590 кДж/моль (для  $n = 12$ ), которое изменится на 10 % для  $n = 10$  или на 20 % для  $n = 5$ , т. е. наиболее вероятно, что энергия решетки отвечает интервалу от —480 до —525 кДж/моль.

Результаты обоих расчетов показывают, что решетка ( $O_2^+$ )[BF<sub>4</sub>] должна быть устойчивой. Рассмотрим условия получения этого соединения. В жестких условиях реакция окисления протекает по уравнению



Расчет энтальпии реакции по циклу Борна — Габера (энергия разрыва связи F—F составляет 77,4 кДж/моль, энтальпия реакции  $BF_3 + F^- = [BF_4]^-$  равна —385 кДж/моль) дает значение +30 кДж/моль. Хотя выбранная реакция эндотермична, но не настолько, чтобы нельзя было ожидать образования рассматриваемого соединения. Действительно, тетрафтороборат (III) диоксигенила был синтезирован по подобной реакции, но в две стадии: сначала получали промежуточные фториды кислорода, затем в реакционную систему вводили  $BF_3$  [26—28]. Продукт

представляет собой белое кристаллическое вещество, медленно разлагающееся при комнатной температуре.

Теперь докажем термодинамическую невозможность получения надпероксида диоксигенила  $(O_2^+)(O_2^-)$ . Энергию решетки примем равной  $\approx -500$  кДж/моль, сродство к электрону молекулы  $O_2$  равно  $-176$  кДж/моль, откуда энтальпия реакции  $2O_2 = (O_2^+)(O_2^-)$  составит  $+488$  кДж/моль. Поскольку реакция образования этого соединения сильно эндотермична, оно существовать не должно, и если бы оно было получено, то тут же бы превращалось в молекулярный кислород с выделением большого количества теплоты.

Таким образом, подобные термохимические расчеты оказываются чрезвычайно полезными при подходе к синтезу новых ионных соединений.

### Контрольные вопросы

3.1. Объясните, почему элементарная ячейка любого ионного кристалла должна содержать целое число формульных единиц.

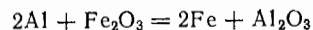
3.2. Установите, сколько формульных единиц содержится в элементарной ячейке NaCl (см. рис. 3.1, а). При подсчете числа ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  следует учитывать, что ион, расположенный на внешней плоскости элементарной ячейки, относится к ней только на половину, ион на внешнем ребре — на одну четверть и ион в вершине внешнего куба — на одну восьмую.

3.3. Экспериментальная плотность NaCl равна  $2,167$  г/см<sup>3</sup>. Исходя из соотношения между плотностью, объемом, постоянной Авогадро и молярной массой, а также используя ответ на вопрос 3.2, рассчитайте объем элементарной ячейки NaCl и длину внешнего ребра этой ячейки. По результатам расчета определите сумму радиусов  $r_+ + r_-$  и сравните ее с данными, приведенными в табл. 3.4.

3.4. Составьте схему цикла Борна—Габера для: а) фторида калия, б) хлорида цезия. Рассчитайте энтальпию образования твердых KF и CsCl. Результаты сравните с табличными значениями  $-568,4$  и  $-442,8$  кДж/моль соответственно.

3.5. Используя пример расчета энергии  $U_0$  кристаллической решетки NaCl (см. разд. 3.2), определите значение  $U_0$  для твердого CaS. Затем посредством цикла Борна—Габера рассчитайте энтальпию образования CaS. Результат сравните с табличным значением  $-482,4$  кДж/моль.

3.6. Почему реакция



сильно экзотермична (в конце реакции температура смеси превышает  $2700$  °C)?

3.7. Используя данные табл. 3.4. и правило отношения радиусов, оцените порядок величины энергии кристаллической решетки оксида  $BaO_2$ .

3.8. По уравнению Капустинского (см. разд. 3.3) вычислите энергию кристаллической решетки для  $LaCl_3$ . Затем рассчитайте энтальпию образования твердого  $LaCl_3$  по циклу Борна—Габера. Результат сравните с табличным значением  $-1073,2$  кДж/моль.

3.9. По данным табл. 3.4 рассчитайте отношение ионных радиусов для всех галогенидов щелочных элементов. Какие соединения нарушают правило отношения радиусов? Структурные типы галогенидов щелочных элементов указаны на рис. 3.17.

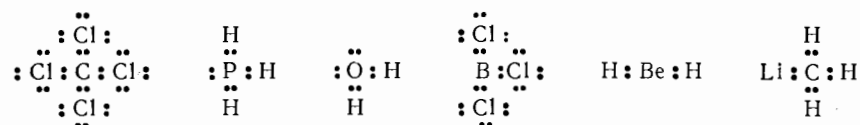
3.10. Энтальпия образования фторида натрия равна  $-575,4$  кДж/моль. Посредством цикла Борна—Габера рассчитайте сродство к электрону атома фтора. Результат сравните с данными, приведенными в табл. 2.6.

3.11. Используя данные табл. 3.4. графически изобразите зависимость ионного радиуса лантаноидов(III) от порядкового номера. Вид кривой обсудите на основе электронных формул атомов.

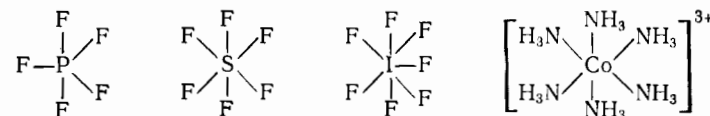
3.12. Все оксиды щелочноземельных элементов, кроме одного, кристаллизуются в структурном типе NaCl. Установите это исключение и сделайте предположение о его вероятной структуре.

## 4. МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Исторически первым подходом к наглядному изображению химического связывания были модели Льюиса (1916). Химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью двух электронов, причем в большинстве молекул вокруг каждого атома должно находиться восемь электронов. Это положение Льюис назвал правилом октета. Таким образом, в молекуле вокруг атомов элементов 2-го и последующих периодов должен существовать октет электронов, или четыре пары, одни из которых могут быть своими, т. е. принадлежащими данному атому (неподеленными), а другие общими для двух атомов (участвующими в образовании связи). Если атом некоторого элемента имеет меньше чем четыре валентных электрона, то октет вокруг него не образуется. Наглядные изображения молекул, в которых электроны неподеленных и общих пар указываются точками, называются *моделями Льюиса*, или *электронными формулами*, например:



Вокруг атомов в молекуле может быть и более восьми электронов. Если ввести обозначение общей пары электронов валентной чертой (заменяющей две точки между двумя атомами в электронной формуле), получим также модели Льюиса, или *графические формулы*. Например, для частиц с более чем восемью электронами графическими формулами будут следующие изображения:



Модели Льюиса графически просты и понятны, но они никак не объясняют образование связей, так как основываются на известном составе частиц (молекул, сложных ионов).

Действительным приближением к объяснению условий и возможностей формирования химических связей являются два подхода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО), базирующиеся на фундаментальных идеях квантовой механики. Спор о том, какой из подходов вернее, беспредметен. Правильнее сказать, что они взаимно дополняют друг друга.

#### 4.1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

**Метод валентных связей.** Метод валентных связей явился результатом развития представлений Льюиса. В 1927 г. В. Гейтлер и Ф. Лондон предложили квантово-механический подход к объяснению природы связи в молекуле водорода, развитый затем в работах Полинга, Слэтера и Коулсона [1—3].

Предположим, что имеется два изолированных атома водорода А и В с волновыми функциями  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$ , геометрическими образами которых являются две атомные 1s-орбитали. Волновую функцию системы из двух атомов можно представить как произведение атомных волновых функций:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} \quad (4.1)$$

где числа 1 и 2 обозначают электроны.

Если два атома связаны в молекулу, они воздействуют друг на друга, и для таких атомов индивидуальные волновые функции  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$  изменятся. Рассмотрим способы улучшения волновой функции  $\Psi$  для молекулы водорода. По рассчитанным из выражения (4.1) значениям энергии в зависимости от межъядерного расстояния  $r$  построим кривую 1 (рис. 4.1). Для нее минимальное значение энергии составляет около  $-24$  кДж/моль на расстоянии около 90 пм. Экспериментальная длина связи Н—Н составляет 74 пм, что не намного меньше значения 90 пм, однако экспериментальная энергия связи Н—Н равна

$-458$  кДж/моль, что в 19 раз больше, чем данное расчетное значение энергии притяжения.

В выражении (4.1) каждому атому приписывается свой электрон: атому А — элек-

трон 1, атому В — электрон 2, что некорректно, так как электроны неразличимы. Чтобы учесть последнее, Гейтлер и Лондон предложили добавить к правой части выражения (4.1) еще одно слагаемое, учитывающее изменение позиций электронов:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} \quad (4.2)$$

Проведя снова расчет энергии притяжения атомов водорода по выражению (4.2), получим новую графическую зависимость (кривая 2). Значения расстояния и минимума энергии улучшились (приблизились к эксперименту) в результате обмена положений электронов (86,9 пм,  $-303$  кДж/моль); такое улучшение называется обменным. Физический смысл такого упрочнения связи заключается в том, что в результате обмена электроны двигаются в большем объеме пространства (в «расширенном ящике»).

Можно провести дальнейшее улучшение волновой функции  $\Psi$ , если учесть, что электроны экранируют ядра атомов одно от другого и эффективный заряд ядра, или эффективный атомный номер  $Z^*$ , будет меньше действительного значения  $Z$ . Согласование волновых функций  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$  с учетом экранирования и новый расчет энергии притяжения дают значение  $-365$  кДж/моль при длине связи Н—Н 74,3 пм (кривая 3).

Наконец, можно еще улучшить волновую функцию  $\Psi$ , представив, что распределение электронов в молекуле не только ковалентное (Н—Н), но и в какие-то моменты времени ионное (Н<sup>+</sup>Н<sup>-</sup> или Н<sup>-</sup>Н<sup>+</sup>), т. е. оба электрона в такие моменты времени находятся у левого или у правого атомов водорода (явление резонанса). Учет ионного распределения электронов приводит к следующему выражению волновой функции для молекулы водорода:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} + \lambda\Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \lambda\Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)} \quad (4.3)$$

или, более наглядно:

$$\Psi = \Psi_{\text{Н—Н}} + \lambda\Psi_{\text{Н}^+\text{Н}^-} + \lambda\Psi_{\text{Н}^-\text{Н}^+} \quad (4.4)$$

Конечно, вероятность ионного распределения значительно меньше, и коэффициент  $\lambda < 1$ . Такое улучшение волновой функции передается кривой 4 и отвечает межъядерному расстоянию 74,9 пм и энергии связи  $-388$  кДж/моль.

Можно предложить и другие поправки к уравнению (4.3), позволяющие улучшать\* волновую функцию  $\Psi$  [2, 5]. Однако основной вклад в улучшенную функцию все-таки вносят поправки, изложенные выше.

Вводимые улучшения не должны создавать представления, что газообразный водород содержит ковалентные молекулы и

\* В работе [6] приведена 100-членная волновая функция, дающая улучшение энергии до 0,01 кДж/моль по сравнению с экспериментальным значением [7].

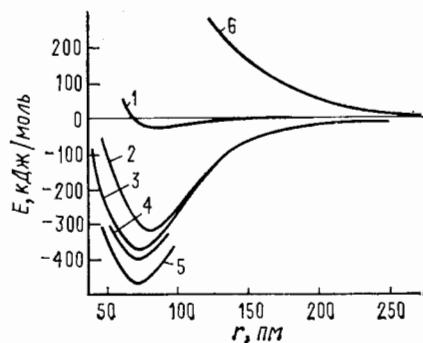


Рис. 4.1. Расчетные (1—4) и экспериментальная (5) кривые зависимости энергии притяжения атомов водорода в молекуле Н<sub>2</sub> от межъядерного расстояния и энергия отталкивания при отсутствии связи (6) [4]

наряду с ними ионные пары ( $H^+H^-$  или  $H^-H^+$ ). Все молекулы водорода имеют одно электронное строение, связь во всех молекулах одинакова, а различные допущения (обмен электронами, экранирование, ионное распределение) вводятся только для приближения значений энергии связи и расстояния  $H-H$  к экспериментальным значениям. Вариационный метод квантовой механики (использованный выше) базируется на теореме, что волновая функция никогда не может достигнуть такого улучшения, при котором расчетная энергия окажется равной истинному значению энергии системы.

По принципу Паули электроны, которые образуют связь, должны иметь противоположные спины. Если спины электронов будут параллельны, то станут превалировать силы отталкивания между ними (кривая б на рис. 4.1).

**Метод молекулярных орбиталей.** Второй подход к объяснению химической связи в молекулах — метод молекулярных орбиталей — основан на допущении, что связывающие электроны находятся в молекуле на молекулярных орбиталях, как в атоме — на атомных. Атомные  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ... орбитали определяются различными наборами квантовых чисел, поэтому и в молекуле должны быть молекулярные  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -, ... орбитали. При этом предполагается, что принцип Паули и правило Хунда справедливы и относительно молекул.

Решение уравнения Шрёдингера для молекул невозможно по тем же причинам, что и для многоэлектронных атомов. Поэтому требуется ввести некоторые допущения, самым простым из которых является возможность образования молекулярных орбиталей при *линейной комбинации атомных орбиталей* (метод ЛКАО — МО).

Если в поле двух атомных ядер  $A$  и  $B$  находится один электрон, то он может располагаться то у одного ядра, то у другого. Суперпозиция этих состояний (описание совместного владения этим электроном) обоими ядрами может быть выражена двумя линейными комбинациями атомных орбиталей, т. е. двумя молекулярными орбиталями:

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{и} \quad \Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad (4.5)$$

Вместо комбинации  $\Psi_A - \Psi_B$  можно также написать  $\Psi_B - \Psi_A$ . Молекулярная орбиталь  $\Psi$  называется *связывающей*, а орбиталь  $\Psi^*$  — *разрыхляющей*.

Частице  $H_2^+$  (один электрон в поле двух протонов) отвечает волновая функция связывающей молекулярной орбитали

$$\Psi_{(1)} = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)} \quad (4.6)$$

Аналогично, для молекулы  $H_2$  (два электрона в поле двух протонов) имеем:

$$\Psi = \Psi_{(1)}\Psi_{(2)} = (\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)})(\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)})$$

или  $\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}$  (4.7)

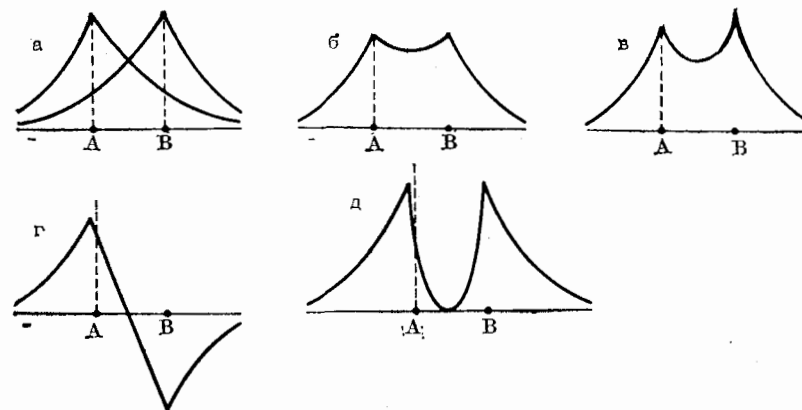


Рис. 4.2. Волновые функции молекулы водорода: а — волновые функции атомов; б — связывающая молекулярная волновая функция  $\Psi$ ; в — функция распределения вероятности  $\Psi^2$ ; г — разрыхляющая молекулярная волновая функция  $\Psi^*$ ; д — функция распределения вероятности  $(\Psi^*)^2$

Сравнение выражения (4.3) в методе ВС с выражением (4.7) в методе ЛКАО — МО показывает почти полную их идентичность. Исключение составляет параметр ионного распределения  $\lambda$ ; в первом выражении  $\lambda < 1$ , во втором  $\lambda = 1$ . Таким образом, метод ЛКАО — МО переоценивает ионность молекул; улучшение волновой функции достигается учетом корреляции электронов, т. е. теми же улучшениями волновой функции, что и в методе ВС. Результаты расчета энергии связи в молекуле водорода по методу ЛКАО — МО представлены в табл. 4.1.

Молекулярные орбитали — связывающая  $\Psi$  и разрыхляющая  $\Psi^*$  — отличаются друг от друга. Волновые функции атомов  $A$  и  $B$  (рис. 4.2, а) усиливают друг друга в области между атомными ядрами и образуют  $\Psi$  (рис. 4.2, б), но ослабляют друг друга при формировании  $\Psi^*$  (рис. 4.2, г) или даже полностью аннулируются в некоторой точке (узел с переменной знака  $\Psi^*$ ). Вероятностное распределение электронной плотности передается квадратом волновых функций:

$$\Psi^2 = \Psi_A^2 + 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2 \quad \text{и} \quad (\Psi^*)^2 = \Psi_A^2 - 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2 \quad (4.8)$$

Таблица 4.1. Расчетные (по методу ЛКАО — МО) и экспериментальные значения энергии связи и межъядерного расстояния в молекуле водорода [2]

Значения	Энергия, кДж/моль	Межъядерное расстояние, пм
Расчетные для связывающей волновой функции $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$	-260	85,0
учет экранирования	-337	73,0
учет отталкивания	-397	71,0
Экспериментальные	-458	74,1



Приведенные выражения различаются знаком слагаемого  $2\Psi_A\Psi_B$ . Интеграл

$$S = \int \Psi_A\Psi_B d\tau \quad (4.9)$$

называется интегралом перекрытия. На связывающей орбитали перекрытие положительно, электронная плотность между ядрами повышена, ядра экранированы одно от другого, притяжение электронов ядрами усилено, т. е. происходит упрочнение связывания атомов. На разрыхляющей орбитали электроны находятся в областях пространства, где притяжение их ядрами ослаблено (области разрыхления), т. е. преобладает отталкивание между электронами и как результат — ослабление (разрыхление) связывания атомов. Это иллюстрирует рис. 4.3 для частицы  $H_2^+$ .

Проведем нормирование молекулярных орбиталей. Поскольку  $\int \Psi^2 d\tau = 1$  для вероятности нахождения электрона в пространстве, уравнение (4.8) для  $\Psi^2$  получает вид

$$\int N^2\Psi^2 d\tau = N^2 \left( \int \Psi_A^2 d\tau + 2 \int \Psi_A\Psi_B d\tau + \int \Psi_B^2 d\tau \right) = 1,$$

где  $N$  — постоянная нормирования.

Поскольку волновые функции  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$  также нормированы, то  $\int \Psi_A^2 d\tau = \int \Psi_B^2 d\tau = 1$ , и с учетом выражения (4.9) получаем:

$$N^2(1 + 2S + 1) = 1, \text{ откуда } N = 1/\sqrt{2 + 2S}.$$

Аналогично, из выражения (4.8) для  $(\Psi^*)^2$  имеем:

$$N^* = 1/\sqrt{2 - 2S}.$$

Полагая, что интеграл перекрытия  $S$  достаточно мал или даже близок к нулю, введем постоянную нормирования в выражения (4.5) и получим следующие выражения для нормированных волновых функций:

$$\Psi = (1/\sqrt{2})(\Psi_A + \Psi_B) \text{ и } \Psi^* = (1/\sqrt{2})(\Psi_A - \Psi_B). \quad (4.10)$$

Конечно, перекрытие не равно нулю, но это упрощение принимается в практических расчетах при нормировании вол-

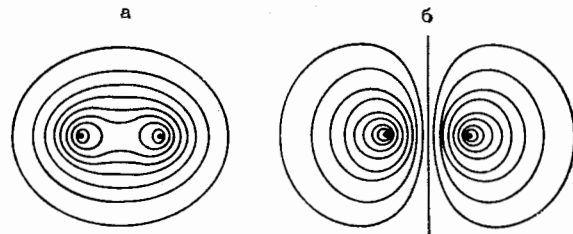
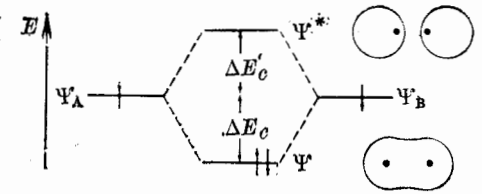


Рис. 4.3. Контурные диаграммы электронной плотности связывающей (а) и разрыхляющей (б) молекулярных орбиталей в частице  $H_2^+$  [8]

Рис. 4.4. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей частицы  $H_2$  (без учета перекрытия)



новых функций; при учете перекрытия для молекулы  $H_2$  получаются значения  $N = 1,11$  и  $N^* = 0,56$  вместо  $N = N^* = 1/\sqrt{2} = 0,71$ . В других молекулах степень перекрытия меньше, и его влияние на значения  $N$  и  $N^*$  также уменьшено.

Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей частицы  $H_2$  показана на рис. 4.4.

На этой диаграмме  $\Delta E_c$  характеризует энергию стабилизации орбитали  $\Psi$ , а  $\Delta E_c' = \Delta E_c$  — энергию дестабилизации орбитали  $\Psi^*$ . Если учесть перекрытие, то получится очень важный вывод:  $\Delta E_c' > \Delta E_c$ , т. е. разрыхляющая орбиталь разрыхляет сильнее, чем связывающая орбиталь связывает. Поэтому если на  $\Psi^*$  также находилось бы два электрона, то частица (например,  $He_2$ ) не могла бы существовать. Величину  $\Delta E_c$  называют, по аналогии с методом ВС, *обменной энергией*.

## 4.2. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

**Симметрия и перекрытие орбиталей.** Как следует из выражений (4.8), единственное различие между волновыми функциями, отвечающими связывающей и разрыхляющей молекулярным орбиталям, заключается в знаке слагаемого  $2\Psi_A\Psi_B$ ; в области связывания интеграл перекрытия больше нуля ( $S > 0$ ), а в области разрыхления — меньше нуля ( $S < 0$ ). Равенство  $S = 0$  отвечает условию неперекрывания (несвязывания) атомных орбиталей. В первом приближении можно считать, что прочность химической связи пропорциональна степени перекрытия, или, другими словами, при формировании связей возможен максимум перекрытия (но в каждом случае разный), т. е. выполняется так называемый критерий наибольшего перекрытия.

Для атомной  $s$ -орбитали знак волновой функции по всему пространству одинаков, и поэтому перекрытие двух  $s$ -орбиталей всегда согласуется по знаку и всегда положительное ( $S > 0$ ). Из рис. 4.5 следует, что при перекрытии  $p$ - и  $d$ -орбиталей возможно не только положительное, но и отрицательное перекрытие ( $S < 0$ ), а также отсутствие перекрытия ( $S = 0$ ). Чтобы образовалась связь, должно доминировать положительное перекрытие. В данном разделе представлены только те сведения о симметрии орбиталей, которые необходимы для понимания перекрытия. Более подробно симметрия орбиталей описана в Приложении 2.

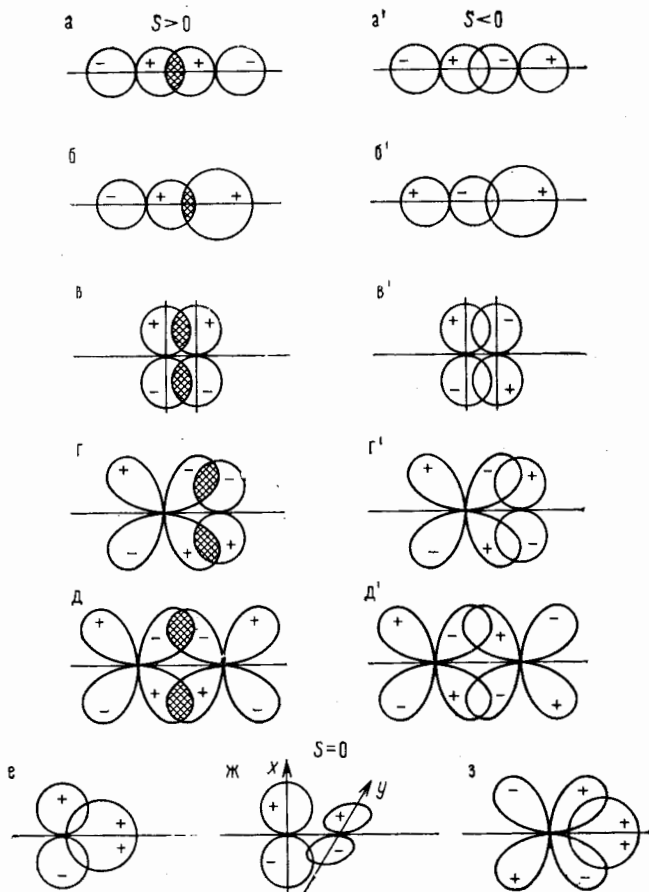
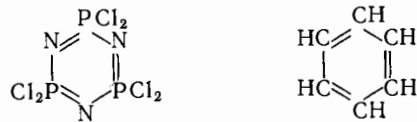


Рис. 4.5. Расположение атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей при различных вариантах перекрывания:  $a-d$  — положительное перекрывание;  $a'-d'$  — отрицательное перекрывание;  $e-z$  — отсутствие перекрывания

Для двухатомных и многоатомных линейных молекул состояние с  $S > 0$  реализуется из состояния с  $S < 0$  простым «поворотом» атома, левого или правого (ср., например, рис. 4.5,  $a$  и 4.5,  $a'$ ). В циклических молекулах такой свободы вращения атомов может и не быть. В качестве примера рассмотрим один из представителей большого класса соединений  $(PX_2)_nN_n$  (где  $X = F, Cl$  или  $Br$ ), а именно тринитрид трис(дихлорофосфора)  $(PCl_2)_3N_3$  и для сравнения — бензол  $C_6H_6$ :



Подобно бензолу, вещество  $(PCl_2)_3N_3$  обладает ароматичностью, т. е. между атомами N и P происходит и  $\sigma$ -, и  $\pi$ -связывание. Отметим, что  $\pi$ -электроны делокализованы по всей системе ( $C_6$  и  $P_3N_3$  соответственно), а не являются общими лишь для соседей ( $C_2$  и  $PN$  соответственно), как можно предположить, исходя из классических моделей Льюиса. Однако если  $\pi$ -связи делокализованы, то должны перекрываться соответственно  $p$ -орбитали шести атомов углерода между собой и  $d$ -орбитали трех атомов фосфора с  $p$ -орбиталями трех атомов азота (тип  $p_\pi-p_\pi$ - и  $d_\pi-p_\pi$ -перекрывания, см. рис. 4.5,  $a, a'$ ). Симметрия  $p_\pi-p_\pi$ -перекрывания в бензоле показана на рис. 4.6,  $a$ ; очевидно, что происходит замыкание кольца  $C_6$  (т. е. перекрывание  $C_6-C'_1$ , где  $C'_1$  — повторение орбитали для  $C_1$ ). Для системы  $P_3N_3$  симметрия перекрывания (рис. 4.6,  $b$ ) такова, что связывание P с N' (повторение N) невозможно (разрыв кольца). Однако молекула  $(PCl_2)_3N_3$  существует, и длина всех связей P—N меньше длины одинарной связи. Следует признать, что природа  $\pi$ -связывания в этом случае не считается точно установленной.

Симметрия некоторых из возможных комбинаций атомных орбиталей (т. е. молекулярных орбиталей) показана на рис. 4.7. Молекулярные орбитали с цилиндрической симметрией относительно межъядерной оси называются молекулярными  $\sigma$ -орбиталями ( $\sigma$ -МО); они имеют высший тип симметрии, как и атомные  $s$ -орбитали. Если межъядерная ось лежит в узловой плоскости, образуется молекулярная  $\pi$ -орбиталь ( $\pi$ -МО). Все разрыхляющие орбитали имеют дополнительную узловую плоскость, перпендикулярную к межъядерной оси и лежащую между атомными ядрами. На рис. 4.7 показаны также вторые обозначения  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО в соответствии с их симметрией относительно центра частицы: нижний индекс  $g$  отвечает четным, а  $u$  — нечетным молекулярным орбиталям.

**Двухцентровые молекулярные орбитали.** Одна двухатомная молекула ( $H_2$ ) была описана в разд. 4.1; кроме того, на рис. 4.7 каждый вариант ( $a-a'$ ), ( $b-b'$ ) или ( $v-v'$ ) показывает связывание двух атомов, в частности, и в двухатомных молекулах. Обсудим образование двухцентровых молекулярных орбиталей при комбинации любых атомных орбиталей ( $1s, 2s, 2p, 3s$  и т. д.).

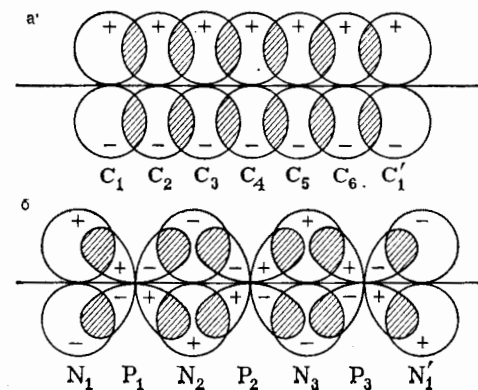


Рис. 4.6. Перекрывание орбиталей  $p_\pi-p_\pi$  в  $C_6H_6$  ( $a$ ) и  $d_\pi-p_\pi$  в  $(PCl_2)_3N_3$  ( $b$ )

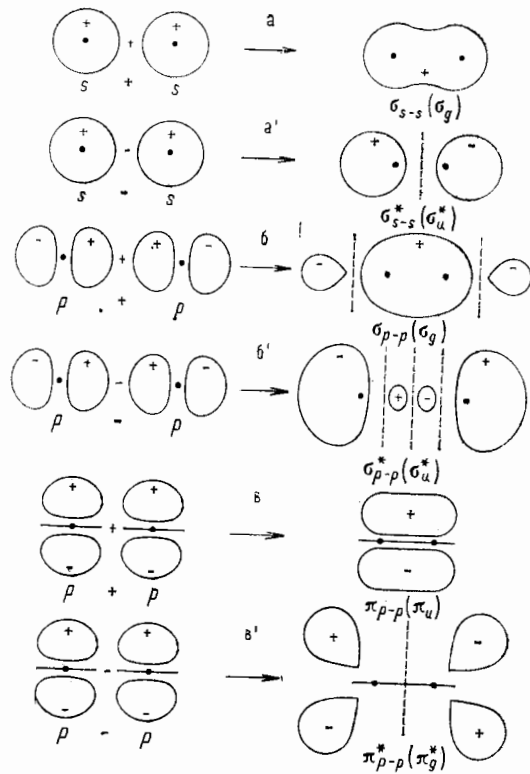


Рис. 4.7. Симметрия молекулярных орбиталей:  
 $a - \sigma_{s-s}$ ;  $a' - \sigma_{s-s}^*$ ;  $b - \sigma_{p-p}$ ;  $b' - \sigma_{p-p}^*$ ;  $\alpha - \pi_{p-p}$ ;  $\alpha' - \pi_{p-p}^*$

Для образования связывающих молекулярных орбиталей, более низких по энергии, чем исходные атомные орбитали, необходимо, чтобы перекрывание, во-первых, было положительным, а во-вторых, происходило между такими орбиталями, которые имеют примерно равную энергию. Примем, что такие условия будут выполняться, если перекрываются одинаковые орбитали, например  $1s + 1s$ ,  $2s + 2s$ ,  $2p + 2p$ . Энергетическая диаграмма МО изображена на рис. 4.8; соответствующие линейные комбинации атомных орбиталей в порядке возрастания энергии указаны ниже, причем для сокращения записи вместо  $\sigma_{1s-1s}$  использовано обозначение  $\sigma_{1s}$ , вместо  $\sigma_{2p-2p} - \sigma_{2p}$  и т. д.:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} &= 1s_A + 1s_B & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p} &= 2p_{yA} + 2p_{yB} \\ \pi_{2p}^* &= 2p_{xA} + 2p_{xB} \end{aligned} \right. \\ \sigma_{1s}^* &= 1s_A - 1s_B & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2p} &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \end{aligned} \right. \\ \sigma_{2s} &= 2s_A + 2s_B & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2p} &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \end{aligned} \right. \\ \sigma_{2s}^* &= 2s_A - 2s_B & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2p} &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \end{aligned} \right. \\ \sigma_{2p} &= 2p_{zA} + 2p_{zB} & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2p} &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \end{aligned} \right. \\ \sigma_{2p}^* &= 2p_{zA} - 2p_{zB} & \left\{ \begin{aligned} \pi_{2p}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2p} &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

(фигурной скобкой отмечены вырожденные  $\pi$ - и  $\pi^*$ -МО).

Орбитали  $\sigma_{1s}$  и  $\sigma_{1s}^*$  соответствуют молекулярным орбиталям частицы  $H_2$  (см. рис. 4.4); орбитали  $\sigma_{2s}$  и  $\sigma_{2s}^*$  аналогичны первым, но выше их по энергии. Атомные  $p$ -орбитали (их три) формируют один набор  $\sigma_{2p}$ - и  $\sigma_{2p}^*$ -МО и два набора  $\pi_{2p}$ - и  $\pi_{2p}^*$ -МО.

Электроны занимают молекулярные орбитали в порядке возрастания энергии последних. По аналогии с электронными конфигурациями атомов можно записывать и *электронные конфигурации молекул*, например, для  $H_2$  как  $\sigma_{1s}^2$  (см. рис. 4.4), для  $F_2$  как  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4}$  (см. рис. 4.8).

Основываясь на энергетических диаграммах или на электронных конфигурациях молекул, можно вычислить *порядок* (или *кратность*) *связи* в гомоядерных двухатомных молекулах, равный  $\omega = (N_e - N_e^*)/2$  (где  $N_e$  — число связывающих электронов,  $N_e^*$  — число разрыхляющих электронов). Например,  $\omega_{H_2} = (2 - 0)/2 = 1$ ,  $\omega_{F_2} = (10 - 8)/2 = 1$ ; в последнем примере и ему подобных заполненные уровни (для  $F_2$  — это  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$ ) можно не учитывать (для них числа  $N_e$  и  $N_e^*$  равны между собой), тогда  $\omega_{F_2} = (6 - 4)/2 = 1$ .

Молекула  $He_2$  ( $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ ) имела бы порядок связи, равный нулю. Метод МО предсказывает, что молекула  $He_2$  существовать не должна, так как разрыхляющая орбиталь с двумя электронами  $\sigma_{1s}^{*2}$  дестабилизирует такую частицу в большей степени, чем связывающая орбиталь  $\sigma_{1s}^2$  усиливает связь  $He-He$ .

Действительно, димеризация нейтральных атомов гелия в молекулу  $He_2$  не наблюдается. Однако метод МО «позволяет» образоваться частице  $He_2^+$  из иона  $He^+$  и атома  $He$ ; в ней всего три электрона — два связывающих и один разрыхляющий ( $He_2^+ = \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^*$ ) и порядок связи  $\omega_{He_2^+} = (2 - 1)/2 = 0,5$ . На практике спектроскопическим методом наблюдали образование катиона дигелия ( $1+$ ) в результате ионизации атомов гелия при высоких энергиях.

Однако соли типа  $He_2^+ X^-$  не получены (и не потому, что связь  $He-He$  в  $He_2^+$  весьма слабая, а потому

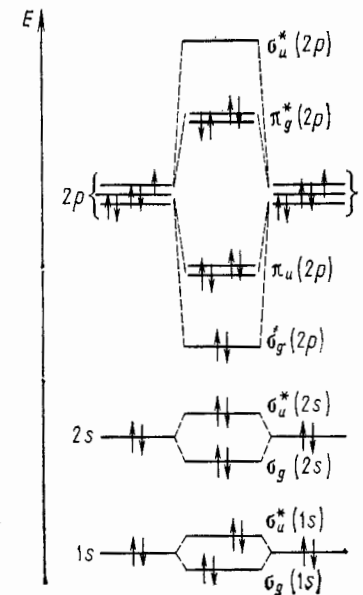


Рис. 4.8. Упрощенная энергетическая диаграмма молекулы  $F_2$  [9]. Атомные  $2p$ -орбитали и молекулярные  $\pi$ -орбитали вырождены, но для наглядности они расположены одна под другой

что любой контакт катиона  $\text{He}_2^+$  и аниона  $\text{X}^-$  приводит к восстановлению  $\text{He}_2^+$  до  $\text{He}_2$ ). Более устойчив катион  $\text{He}_2^+$ , который обнаружен в некоторых сильноокислотных растворителях. По-видимому, более низкая энергия ионизации атома ксенона, чем гелия, компенсируется энергией сольватации катиона  $\text{Xe}_2^+$  полярными молекулами растворителя.

Для молекулы  $\text{Li}_2$  ( $\sigma_{2s}^2$ ) порядок связи  $\omega = 1$ . Молекулы  $\text{Li}_2$  обнаружены в газовой фазе. Молекула  $\text{Be}_2$  ( $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}$ ), неустойчива и в газовой фазе бериллий одноатомен. Молекулы  $\text{B}_2$  и  $\text{C}_2$  обычно химически не обнаруживаются; их энергетические диаграммы (отличающиеся от диаграммы на рис. 4.8) и электронные конфигурации обсуждены ниже, так же как и для молекулы  $\text{N}_2$ , имеющей 6 связывающих электронов ( $\omega = 3$ ) и как следствие высокую прочность связи (942 кДж/моль).

Объяснение строения молекулы  $\text{O}_2$ , согласующееся с экспериментом, явилось одним из первых успехов метода МО. Электронная конфигурация молекулы  $\text{O}_2$   $\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*2}$ ,  $\omega_{\text{O}_2} = 2$ . По правилу Хунда  $\pi^*$ -электроны должны быть неспаренными и находиться на двух вырожденных  $\pi_{2p}^*$ -МО, поэтому точнее конфигурацию следует записать как  $\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}$ . Эта конфигурация и энергетическая диаграмма показывают, что молекула  $\text{O}_2$  парамагнитна (содержит 2 неспаренных электрона), что полностью соответствует действительности. По методу валентных связей, который исходит из необходимости спаривания всех валентных электронов, такой эффект предсказать не удастся.

Строение молекулы  $\text{F}_2$  обсуждалось выше. Молекула  $\text{Ne}_2$  ( $\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}\sigma_{2p}^{*2}$ ) должна иметь нулевой порядок связи, что отвечает невозможности ее образования (ср. с молекулой  $\text{He}_2$ ).

Таблица 4.2. Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул некоторых элементов 1-го и 2-го периодов по методу МО

Молекула	Электронная конфигурация	Порядок связи	Энергия разрыва связи <sup>а</sup> , кДж/моль	Длина связи <sup>а</sup> , пм
$\text{H}_2$	$\sigma_{1s}^2$	1	432,00	74,2
$\text{He}_2$	$\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$	0	—	—
$\text{Li}_2$	$\sigma_{2s}^2$	1	105	267,2
$\text{Be}_2$	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}$	0	—	—
$\text{O}_2^{\text{в}}$	$\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*2}$	2	493,59	120,7
$\text{F}_2$	$\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$	1	154,8	141,8
$\text{Ne}_2$	$\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}\sigma_{2p}^{*2}$	0	—	—

<sup>а</sup> Экспериментальные значения. Знак «—» означает, что молекула не существует. <sup>б</sup> Диамагнитные молекулы. <sup>в</sup> Парамагнитная молекула.

Результаты обсуждения электронного строения двухатомных молекул элементов первого и второго периодов приведены в табл. 4.2.

Отметим еще несколько примеров подтвержденных экспериментально предсказаний метода МО. Добавим к молекуле  $\text{O}_2$  два электрона (отрицательная ионизация):  $\text{O}_2 + 2e^- = \text{O}_2^{2-}$ . Эти два электрона в энергетической диаграмме пероксид-иона  $\text{O}_2^{2-}$  расположатся на  $\pi_{2p}^*$ -МО и понизят порядок связи на единицу; ср.  $\text{O}_2 = \sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*2}$ ,  $\omega = 2$  и  $\text{O}_2^{2-} = \sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$ ,  $\omega = 1$  (ион  $\text{O}_2^{2-}$  изоэлектронен молекуле  $\text{F}_2$ ). Поскольку при переходе от  $\text{O}_2$  к  $\text{O}_2^{2-}$  число разрыхляющих электронов увеличивается, то длина связи возрастает. Если же добавить всего один электрон, то образуется надпероксид-ион  $\text{O}_2^-$  ( $\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*3}$ ) с порядком связи  $\omega = 1,5$ , что подтверждается промежуточным значением длины этой связи; ср. 120,7 пм ( $\text{O}_2$ ), 126 пм ( $\text{O}_2^-$ ) и 148—149 пм ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Наоборот, если провести положительную ионизацию молекулы  $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2 - 1e^- = \text{O}_2^+$ ), то это приведет к уменьшению длины связи в катионе диоксигенила  $\text{O}_2^+$  до 112 пм ( $\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*1}$ , порядок связи  $\omega = 2,5$ ).

В молекуле монооксида азота  $\text{NO}$  длина связи составляет 115 пм (порядок связи  $\omega = 2,5$ ; молекула  $\text{NO}$  изоэлектронна катиону  $\text{O}_2^+$ ). При положительной ионизации  $\text{NO} - 1e^- = \text{NO}^+$  удаляется единственный разрыхляющий электрон, связь в катионе нитрозила  $\text{NO}^+$  становится более прочной и более короткой (106 пм). Удаление электрона именно с разрыхляющей  $\pi^*$ -МО подтверждается тем фактом, что энергия ионизации молекулы  $\text{NO}$  меньше (894 кДж/моль), чем для свободных атомов  $\text{N}$  и  $\text{O}$  (1402,3 и 1314,0 кДж/моль соответственно). Катион нитрозила существует не только в газовой фазе, но и в соединениях, например  $(\text{NO})\text{HSO}_4$  и  $(\text{NO})[\text{BF}_4]$ .

Сравним энергию ионизации молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  с энергией ионизации соответствующих свободных атомов. Для молекулы  $\text{N}_2$   $I_1 = 1503$  кДж/моль, а для атома  $\text{N}$   $I_1 = 1402,3$  кДж/моль, т. е. удаление электрона из молекулы  $\text{N}_2$  затруднено по сравнению с удалением из атома  $\text{N}$ . Это становится понятным, если учесть большую устойчивость связывающего электрона в молекуле  $\text{N}_2$ , чем  $2p$ -электрона, удаляемого из атома  $\text{N}$ . Наоборот, энергия ионизации молекулы  $\text{O}_2$  ( $I_1 = 1164$  кДж/моль) ниже таковой для атома кислорода ( $I_1 = 1314,0$  кДж/моль), поскольку из молекулы  $\text{O}_2$  удаляется менее устойчивый разрыхляющий электрон в отличие от  $2p$ -электрона атома кислорода.

Энергетический порядок расположения молекулярных орбиталей, показанный на рис. 4.8, верен не для всех двухатомных молекул. Так, в соответствии с диаграммой конфигурация молекулы  $\text{B}_2$  должна быть  $\sigma_{2p}^2$  ( $\omega = 1$ , диамагнитная молекула), а молекулы  $\text{C}_2$   $\sigma_{2p}^2\pi_{2p_x}^1\pi_{2p_y}^1$  ( $\omega = 2$ , парамагнитная

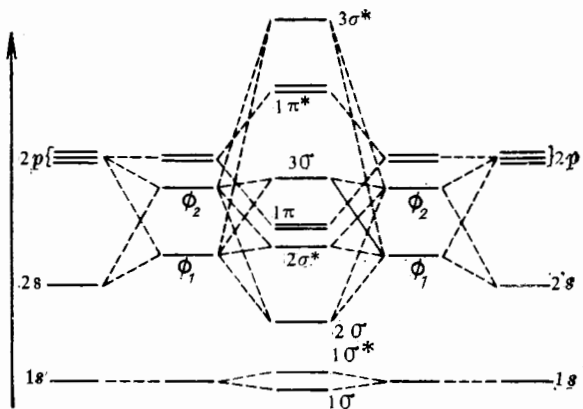


Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма двухатомной молекулы с учетом взаимодействия  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей атомов [9]

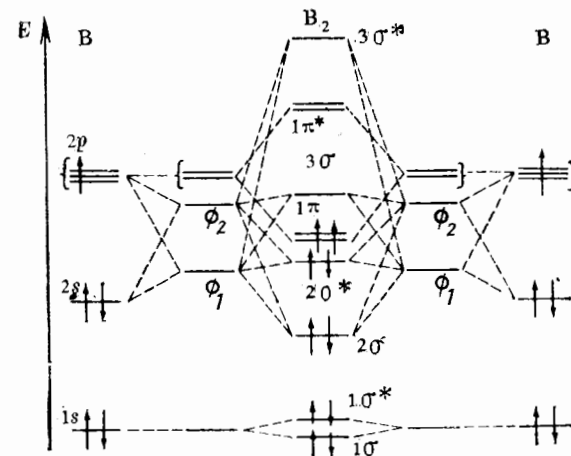


Рис. 4.10. Энергетическая диаграмма молекулы  $B_2$  [9]

молекула), однако эксперимент доказывает диамагнитность молекулы  $C_2$ .

Это расхождение с экспериментом требует уточнения энергетической диаграммы. При ее построении комбинировались идентичные (или близкие) по энергии орбитали атомов А и В. В более точном приближении постулируется смешивание (линейная комбинация) всех орбиталей атомов А и В с подходящей симметрией и близкой энергией. Так, отсутствует смешивание атомных  $1s$ - и  $2s$ -орбиталей, но вполне вероятно смешивание  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей (степень смешивания зависит от эффективного атомного номера элемента). Например, у фтора, при большом значении  $Z^*$  велико различие между  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями и смешивание так мало, что им можно пренебречь\*. Для элементов 2-го периода различие в энергии  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей возрастает от 200 кДж/моль (Li) до 2500 кДж/моль (F), и, таким образом, для элементов Li, Be, B, C и N смешивание  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей энергетически оправдано (в отличие от O и F). При комбинировании  $2s$ -орбиталь атома А вносит вклад в энергию  $2p$ -орбитали атома В (и наоборот) ввиду близости их энергетических состояний. Результат этого взаимодействия (как бы формирование новых по энергии атомных орбиталей) показан на рис. 4.9. Вместо атомных орбиталей  $2s$  и  $2p_z$  в линейной комбинации участвуют орбитали  $\Phi_1$  — результат вклада  $2p_z$ -орбитали одного атома в  $2s$ -орбиталь другого атома, и  $\Phi_2$  — результат вклада  $2s$ -орбитали одного атома в  $2p_z$ -орбиталь другого атома. Таким образом, энергия  $\Phi_1$ -орбитали больше энергии  $2s$ -орбитали, а энергия  $\Phi_2$ -орбитали меньше энергии  $2p_z$ -орбитали (энергия  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей не изме-

\* Подтвердить или опровергнуть экспериментом это утверждение пока не удается.

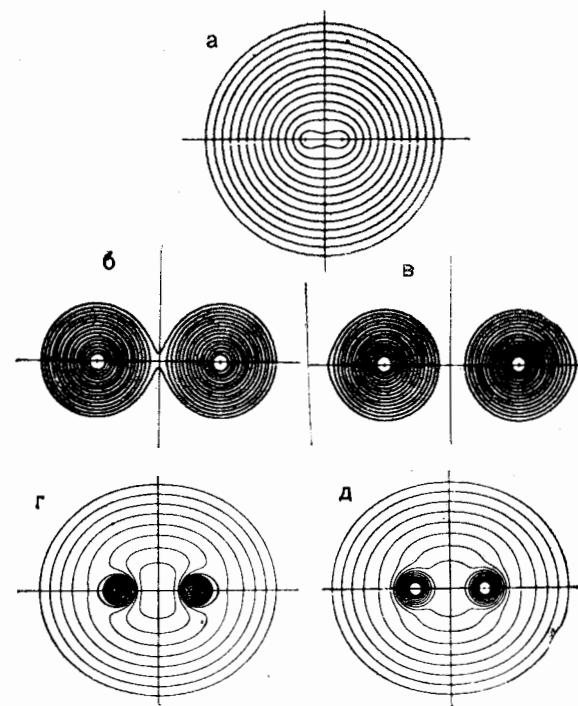


Рис. 4.11. Контурные диаграммы электронной плотности в молекулах  $H_2$  (а) и  $Li_2$  (б)–(д) [10].

$\sigma_{1s}$ -МО (б),  $\sigma_{1s}^*$ -МО (в),  $\sigma_{2s}$ -МО (г), общая электронная плотность (д)

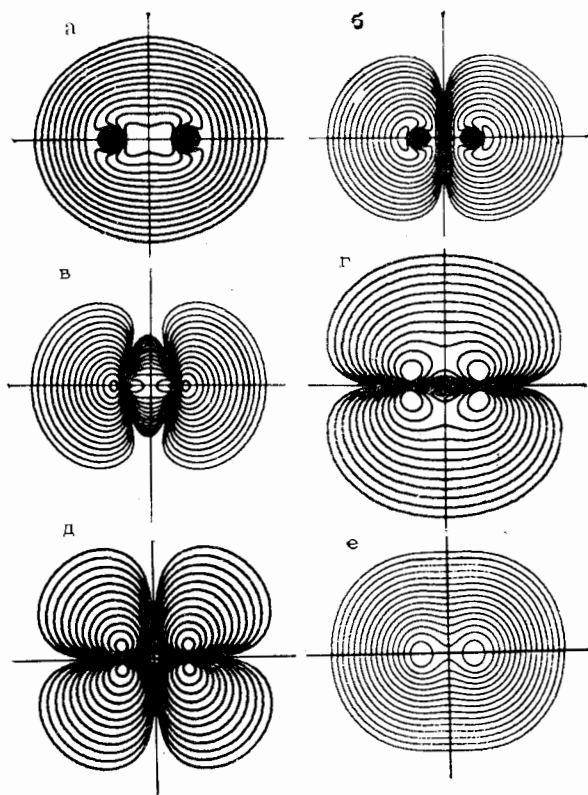


Рис. 4.12. Контурные диаграммы электронной плотности в молекуле  $O_2$  [10]: а —  $\sigma_{2s}$ -МО; б —  $\sigma_{2s}^*$ -МО; в —  $\sigma_{2p}$ -МО; г —  $\pi_{2p}$ -МО; д —  $\pi_{2p}^*$ -МО; е — общая электронная плотность

няется). Орбитали  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  создают молекулярные  $2\sigma$ -,  $2\sigma^*$ -,  $3\sigma$ - и  $3\sigma^*$ -орбитали, и, кроме того, образуются  $1\sigma$ -,  $1\sigma^*$ -,  $1\pi$ - и  $1\pi^*$ -МО. Отличие диаграммы на рис. 4.9 от диаграммы на рис. 4.8 заключается в том, что в результате взаимодействия атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей  $2\sigma$ -МО имеет более низкую энергию, а  $3\sigma$ -МО — более высокую энергию, чем энергия  $\sigma_{2s}$ - и  $\sigma_{2p}$ -МО при минимальном взаимодействии атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей (например, для  $F_2$ ). Это приводит к изменению порядка расположения некоторых молекулярных орбиталей; так, если для  $F_2$  и  $O_2$  он был  $3\sigma - 1\pi$  (или по рис. 4.8  $\sigma_{2p} - \pi_{2p}$ ), то для остальных элементов 2-го периода он будет обратным,  $1\pi - 3\sigma$ ; расположение других молекулярных орбиталей не изменится.

Теперь становится понятной экспериментально установленная диамагнитность молекулы  $C_2$ , полная электронная конфигурация которой записывается так:  $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4$  (т. е. четыре  $2p$ -электрона атомов углерода спарены и находятся на

двух  $1\pi$ -МО). Имеется экспериментальное доказательство того, что в ионе  $N_2^+$  непарный электрон находится на одиночной (невырожденной)  $3\sigma$ -МО. Таким образом, электронная конфигурация молекулы  $N_2$  будет  $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ . Энергетическая диаграмма молекулы  $B_2$  (рис. 4.10) свидетельствует о ее парамагнитности ( $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^2$ ; два непарных электрона на  $1\pi$ -МО).

Отметим, что образование атомных  $\Phi_1$ - и  $\Phi_2$ -орбиталей при взаимодействии  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей аналогично гибридизации атомных орбиталей в методе валентных связей (см. разд. 4.3).

Распределение электронной плотности, показанное на рис. 4.7, является лишь примерным. В работе [10] рассчитаны контурные диаграммы молекулярных орбиталей для двухатомных молекул от  $H_2$  до  $Ne_2$ . Некоторые примеры показаны на рис. 4.11 и 4.12. Распределение электронной плотности в рассматриваемых молекулах имеет следующие особенности: повышение электронной плотности в пространстве между ядрами для связывающих МО, наличие узловых плоскостей и понижение электронной плотности в пространстве между ядрами для разрыхляющих МО, почти сферическая симметрия внутренних МО (например,  $\sigma_1$  для  $Li_2$ ), обусловленная близостью к ядрам, что определяет малый вклад этих орбиталей в общую энергию связывания и делает возможным исключение их из электронных конфигураций молекул (например,  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}$  для  $O_2$  вместо  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}$ ).

### 4.3. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Выше было отмечено, что эквивалентом взаимодействия атомных орбиталей в методе МО является гибридизация атомных орбиталей в методе ВС. Рассмотрим этот подход более подробно.

В молекуле метана  $CH_4$  основное состояние атома углерода  $^3P$  соответствует электронной конфигурации  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  с двумя непарными электронами, а для образования четырех связей необходимо иметь четыре таких электрона. На переход атома С в возбужденное состояние  $^5S$  с конфигурацией  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  затрачивается энергия 406 кДж/моль. Образование двух дополнительных связей С—Н возбужденным атомом углерода (вместо двух связей С—Н его основным состоянием) окупает эту затрату и еще дает выигрыш энергии в 895 кДж/моль для  $CH_4$  (по сравнению с энергией системы  $CH_2 + 2H$ ).

При образовании четырех связей С—Н кажется, что перекрываются должны  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома С с  $1s$ -орбиталями атомов Н, причем три связи С—Н будут эквивалентными и направленными в пространстве вдоль осей соответствующих  $2p$ -орбиталей атома С, а четвертая связь (результат перекрывания  $s$ -орбиталей) будет отличной от трех первых



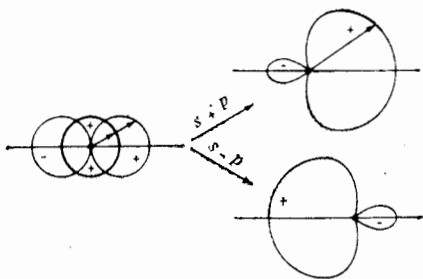


Рис. 4.13. Образование двух гибридных  $sp$ -орбиталей путем сложения и вычитания угловых составляющих волновых функций

и направленной в сторону, противоположную (от атома углерода) трем эквивалентным и взаимно перпендикулярным связям. Однако на практике этого не наблюдается, все че-

тыре связи в  $\text{CH}_4$  эквивалентны и направлены в пространстве одна относительно другой под углом  $109,5^\circ$ . Такой результат объясняется в методе ВС с помощью гибридизации атомных орбиталей многовалентного атома.

При образовании молекулы  $\text{CH}_4$  происходит гибридизация одной  $2s$ - и трех  $2p$ -орбиталей атома С в самом процессе формирования четырех связей С—Н; все четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали атома С энергетически и геометрически эквивалентны. Рис. 4.13 иллюстрирует другой (более простой) вариант — образование двух гибридных  $sp$ -орбиталей из исходных одной  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей (с учетом знаков полей волновой функции для  $p$ -орбитали при их сложении и вычитании). Вводя обозначения  $\Psi_s$  и  $\Psi_p$  для волновых функций соответственно  $s$ - и  $p$ -орбиталей, образование двух гибридных  $sp$ -орбиталей можно выразить математически так:

$$(\Psi_1)_{\text{лин}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_s + \Psi_p) \quad \text{и} \quad (\Psi_2)_{\text{лин}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_s - \Psi_p),$$

где  $1/\sqrt{2}$  — нормирующий множитель;  $(\Psi_1)_{\text{лин}}$  и  $(\Psi_2)_{\text{лин}}$  — волновые функции гибридных орбиталей, имеющих линейное (диагональное) расположение симметрично относительно одной и той же оси, но направленных в противоположные стороны.

Отметим, что в отличие от смешивания атомных орбиталей разных атомов в методе МО (см. рис. 4.9) в методе ВС происходит гибридизация орбиталей одного и того же атома.

Математическое описание образования гибридных  $sp^3$ -орбиталей атома С (в метане) более сложное, но принципиально не отличается от описания гибридных  $sp$ -орбиталей. В результате  $sp^3$ -гибридизации получаются четыре эквивалентные орбитали, направленные в пространстве к вершинам тетраэдра. Каждая из гибридных  $sp^3$ -орбиталей имеет два «лепестка»: больший (со знаком плюс) и меньший (со знаком минус); контурная диаграмма электронной плотности для такой орбитали показана на рис. 4.14, а. В дальнейшем будет использоваться схематичное изображение граничной поверхности гибридной орбитали (рис. 4.14, б) и ее условное изображение в виде только связывающего «лепестка» (рис. 4.14, в).

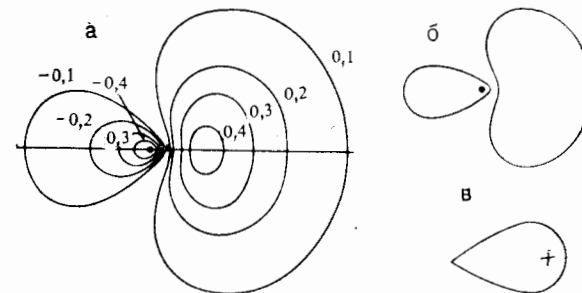


Рис. 4.14. Изображение гибридной орбитали: а — контурная диаграмма электронной плотности  $sp$ -орбитали [2]; б — граничная поверхность; в — связывающий «лепесток»

Существует и третий тип гибридизации  $s$ - и  $p$ -орбиталей; он возможен при смешивании одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей атома и называется треугольной (тригональной)  $sp^2$ -гибридизацией. Три идентичные  $sp^2$ -орбитали по форме весьма подобны орбитали, изображенной на рис. 4.14, а, но направлены к вершинам равностороннего треугольника; угол между осями двух любых из этих орбиталей равен  $120^\circ$ .

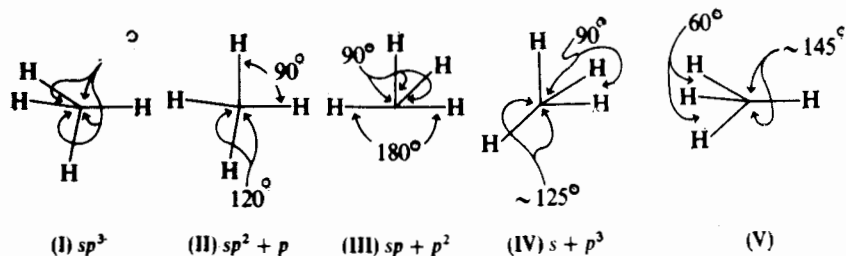
Следует различать стадию возбуждения атома, например, углерода (переход  $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^3$ ), что имеет место в действительности для свободного атома при затрате энергии, и стадию гибридизации, как наглядный способ изображения результата связывания, например, атома С с четырьмя атомами Н при образовании молекулы метана. Гибридизация валентных орбиталей атома, образующего связи с более чем одним атомом-партнером, сама по себе не есть следствие его возбуждения; она постулируется только для интерпретации эквивалентности сформированных связей. Атом С образует четыре одинаковые с энергетической и геометрической точки зрения связи С—Н в метане не потому, что он реально проходит стадию  $sp^3$ -гибридизации своих орбиталей перед их перекрыванием с  $1s$ -орбиталями атомов Н, но потому, что образование одинаковых связей термодинамически более выгодно, чем трех одинаковых связей (за

Таблица 4.3. Типы гибридизации, геометрические формы частиц и углы между связями

Гибридизация	Геометрическая форма частицы	Угол между связями
$sp$	Линейная (дигональная)	$180^\circ$
$sp^2$	Треугольная (тригональная)	$120^\circ$
$sp^3$	Тетраэдрическая	$109,5^\circ$
$dsp^3$ или $sp^3d$	Тригонально-бипирамидальная или квадратно-пирамидальная	$90^\circ, 120^\circ$
$d^2sp^3$ или $sp^3d^2$	Октаэдрическая	$> 90^\circ, < 90^\circ$ $90^\circ$

счет  $2p$ -орбиталей) и одной отличной от них связи (за счет  $2s$ -орбитали). Метод валентных связей фиксирует этот опытный факт с помощью гипотетического механизма гибридизации.

При определенном типе гибридизации образующаяся молекула будет иметь строго определенную геометрическую форму, подтверждаемую экспериментально; другими словами, данный тип гибридизации постулирует для частицы точную форму и не позволяет сделать выбор между несколькими формами. Например, для молекулы метана можно вообразить следующие геометрические формы:



Представленные формы соответствуют разным типам гибридизации:  $sp^3$  (I),  $sp^2 + p$  (II) и  $sp + p^2$  (III), а также отсутствию гибридизации (IV) и невероятному (по теории) расположению осей орбиталей в пространстве (V), так как углы между связями меньше чем  $90^\circ$ . Предсказываемая  $sp^3$ -гибридизация орбиталей атома С базируется на факте, что метан — симметричная и термодинамически устойчивая молекула в форме правильного тетраэдра (I). Заметим, что в других отличных от метана частицах атом С может находиться в  $sp$ - или  $sp^2$ -гибридизации, поскольку в таких частицах будет иное число партнеров по связям. Описание гибридных волновых функций можно найти в работе [11].

Типы гибридизации не ограничиваются только комбинациями  $ns$ - и  $np$ -орбиталей; участие  $d$ -орбиталей предыдущего энергетического уровня ( $n - 1$ ) или того же уровня  $n$  также возможно, если радиальные волновые функции согласованы для связывания, т. е. распределение электронной плотности валентных орбиталей по возможности симметрично в пространстве. Возможные типы гибридизации указаны в табл. 4.3.

При  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ - и  $d^2sp^3$ - (или  $sp^3d^2$ )-гибридизации валентные орбитали эквивалентны и симметричны; при  $dsp^3$  (или  $sp^3d$ )-гибридизации это не так. В тригонально-бипирамидальной геометрической форме три из пяти гибридных орбиталей (как бы типа  $sp^2$ ) направлены к вершинам треугольника (экваториальные позиции), а две остальные (как бы типа  $dp$ ) — вверх и вниз перпендикулярно плоскости треугольника (осевые, или аксиальные, позиции). Экваториальные и осевые орбитали про-

являют разные свойства, если даже партнерами являются пять одинаковых атомов. Например, в молекуле  $PF_5$  аксиальные и экваториальные связи P—F имеют разную длину (см. разд. 6.2).

Здесь не рассматриваются молекулы типа  $H_2O$ , атом О которой хотя и находится в  $sp^3$ -гибридизации, но число партнеров по связям меньше четырех. Валентный угол H—O—H не будет уже строго тетраэдрическим (он равен  $104,5^\circ$ ), в нем как бы усилен  $p$ -характер (т. е. наблюдается уменьшение угла от тетраэдрического  $109,5^\circ$  к  $90^\circ$ , характерного для расположения в пространстве чистых  $p$ -орбиталей). Подробное обсуждение таких частиц проведено в разд. 6. Отметим только, что при линейной комбинации  $s$ - и  $p$ -орбиталей гибридная функция  $\Phi = a\psi_s + b\psi_p$  не содержит ограничений по коэффициентам  $a$  и  $b$ , т. е., например, коэффициент  $a$  не равен точно значениям 50, 33 или 25 %, отвечающим  $s$ -вкладу в  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридные орбитали. Для молекулы воды значение  $a$  равно 20 % (вместо 25 % при  $sp^3$ -гибридизации), что вполне приемлемо; остальные 80 % соответствуют вкладу  $p$ -орбиталей.

Чистые  $s$ - и  $p$ -орбитали обеспечивают в отдельности более слабое перекрывание, чем гибридные орбитали. Степень перекрывания гибридных орбиталей уменьшается в ряду  $sp > sp^2 > sp^3 \gg p$ . Например, для молекул  $C_2H_2(sp)$ ,  $C_2H_4(sp^2)$ ,  $CH_4(sp^3)$  и радикала  $CH(p)$  энергия связи уменьшается ( $\approx 506$ ,  $\approx 444$ ,  $410$  и  $\approx 335$  кДж/моль), а угол между связями возрастает ( $106$ ,  $107$ ,  $109$ ,  $112^\circ$  соответственно).

#### 4.4. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

**Многоцентровые молекулярные орбитали.** Рассмотрим образование молекулярных орбиталей в простейшей многоатомной молекуле — линейной молекуле  $BeH_2$  (рис. 4.15). Они образуются при комбинации  $1s$ -орбиталей атомов H и H' с  $2s$ - и одной из  $2p$ -орбиталей атома Be. Остальные две  $2p$ -орбитали атома Be в образовании связей не участвуют, и на энергетической диаграмме (в поле молекулярных орбиталей) классифицируются как *несвязывающие*  $\pi^0$ -МО, т. е. как имеющие нулевое взаимодействие с  $1s$ -орбиталями атомов H (соединены

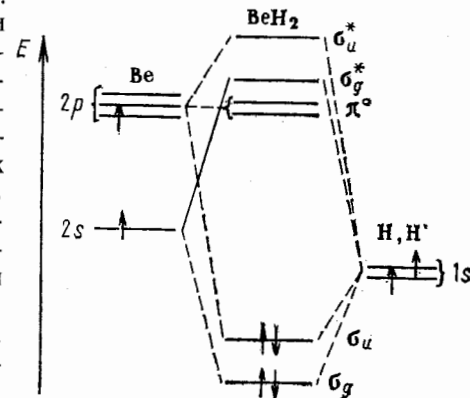


Рис. 4.15. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы  $BeH_2$

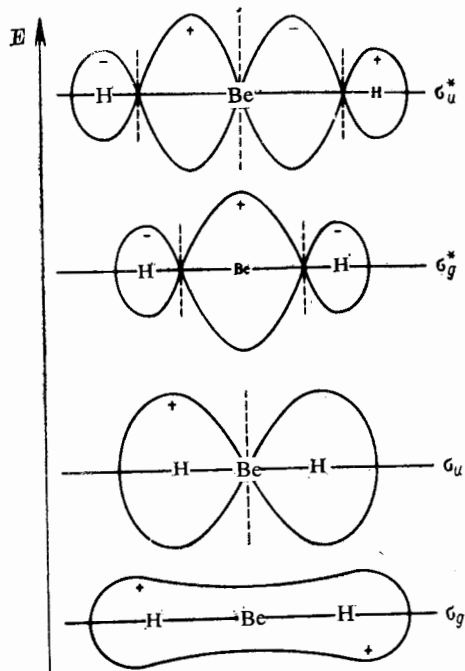


Рис. 4.16. Граничные поверхности молекулярных орбиталей молекулы BeH<sub>2</sub>

пунктиром только с *p*-орбиталями атома Be). Волновые функции четырех молекулярных орбиталей даются соотношениями

$$\Psi_g = a\Psi_{2s} + b(\Psi_H + \Psi_{H'}) = \sigma_g$$

$$\Psi_u = c\Psi_{2p} + d(\Psi_H - \Psi_{H'}) = \sigma_u$$

$$\Psi_g^* = b\Psi_{2s} - a(\Psi_H + \Psi_{H'}) = \sigma_g^*$$

$$\Psi_u^* = d\Psi_{2p} - c(\Psi_H - \Psi_{H'}) = \sigma_u^*$$

Параметры *a*, *b*, *c* и *d* отвечают вкладу различных орбиталей и зависят от электроотрицательности элементов Be и H.

Граничные поверхности молекулярных орбиталей в молекуле BeH<sub>2</sub> показаны на рис. 4.16. Каждая из молекулярных орбиталей является единой для трех ядер (Be и два H), электронная плотность ее делокализована (т. е. распределена на более чем два ядра).

Такой подход к объяснению формирования многоцентровых молекулярных орбиталей принципиально отличает метод МО от метода ВС (по которому при образовании  $\sigma$ -связей электронная плотность может принадлежать максимум двум центрам, т. е. она всегда локализована). Были попытки превратить делокализованные молекулярные орбитали в локализованные [12, 14], но они оказались непродуктивными. Единственное, что объединяет оба подхода, так это учет относительного вклада различных орбиталей: либо при гибридизации (в методе ВС), либо при смешивании (в методе МО).

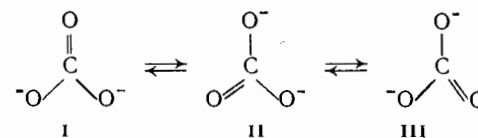
**Резонанс.** Применение метода валентных связей часто приводит к тому, что для одной и той же частицы можно предположить не единственное распределение зарядов на составляющих ее атомах. Выше для молекулы водорода уже предполагались формулы H—H и H<sup>+</sup>H<sup>-</sup>. Обе они приемлемы, если не учитывать, что ионная форма отвечает большей энергии (по сравнению с ковалентной формой) вследствие высокой энергии ионизации атома водорода и его низкого сродства к электрону. Волновая функция в виде линейной комбинации функций ковалентной и ионной форм

$$\Psi = (1 - \lambda)\Psi_{\text{ков}} + \lambda\Psi_{\text{ион}}$$

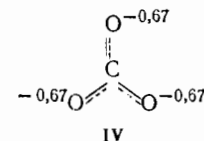
где  $\lambda$  — вклад ионной формы, оказывается ниже по энергии, чем  $\Psi_{\text{ков}}$  и  $\Psi_{\text{ион}}$  в отдельности. Такое явление называется ковалентно-ионным резонансом (подробное обсуждение дано в разд. 4.7).

Рассмотрим другой тип резонанса на примере карбонат-иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Модель Льюиса предполагает наличие трех локализованных  $\sigma$ -связей и одной ло-

кализованной  $\pi$ -связи. Однако выбрать один из трех атомов кислорода для формирования  $\pi$ -связи невозможно ввиду их идентичности. Остается полагать, что существуют три формы карбонат-иона:



называемые каноническими формами (I, II и III), каждой из которых отвечает своя волновая функция ( $\Psi_I$ ,  $\Psi_{II}$  и  $\Psi_{III}$ ). Реальную форму иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> можно представить как наложение этих канонических форм, она описывается резонансно-гибридной волновой функцией  $\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} + c\Psi_{III}$ . Реальную форму иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, обладающую более низкой энергией, чем формы I—III, принято обозначать так:

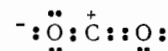


Разность между энергиями форм I (II или III) и IV называют энергией резонанса для иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Можно сказать, что энергия резонанса передает недостаточность волновых функций  $\Psi_I$ — $\Psi_{III}$  по сравнению с реальной волновой функцией  $\Psi$  для иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Введение понятия о ковалентном резонансе — это попытка улучшения функций  $\Psi_I$ — $\Psi_{III}$ , т. е. отказа от локализации орбиталей при образовании  $\pi$ -связи.

Пример карбонат-иона довольно прост, ибо речь идет об учете резонанса для одной пары  $\pi$ -электронов, а параметры *a*, *b* и *c* в выражении волновой функции  $\Psi$  одинаковы. При большем числе пар  $\pi$ -электронов и связанных атомов точный расчет этих параметров становится очень сложным.

Если канонические формы сильно различаются по энергии (например, формы H—H и H<sup>+</sup>H<sup>-</sup> молекулы H<sub>2</sub> при ковалентно-ионном резонансе), то их вклады в энергию молекулы обратно пропорциональны их устойчивости. Это дает возможность сформулировать несколько общих правил по выбору канонических форм.

1. Предполагаемые канонические формы должны иметь максимально возможное число связей. Так, для молекулы CO<sub>2</sub> каноническая форма\*

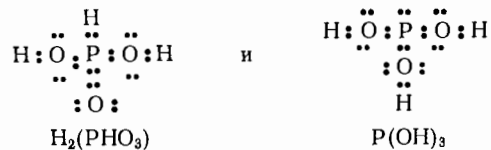


не играет существенной роли в определении ее реального строения из-за очень большой энергии этой формы при отсутствии вклада  $\pi$ -связывания между левым атомом O и атомом C в устойчивости молекулы.

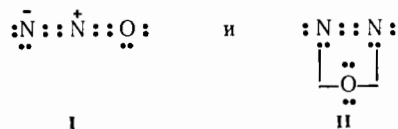
2. Предполагаемые канонические формы должны отвечать одному и тому же реальному расположению атомов, благодаря чему таутомерные формы для

\* Здесь и далее заряды на атомах оценены следующим образом. Считая, что электроотрицательность всех элементов одинакова, делят общие электронные пары поровну между атомами и сравнивают число электронов у данного атома в молекуле с числом электронов на валентном уровне нейтрального атома. Так, на левом атоме кислорода в приведенной форме молекулы CO<sub>2</sub> имеется 7e<sup>-</sup>, а у нейтрального атома O — только 6e<sup>-</sup>, откуда атому кислорода в молекуле приписан один отрицательный заряд. Аналогично, у атома C в молекуле имеется 3e<sup>-</sup>, у нейтрального атома C — 4e<sup>-</sup>, следовательно, заряд на атоме C в молекуле равен +1.

веществ одинакового состава не подлежат резонансу. Например, не резонансны две таутомерные формы гидроксидов фосфора(III)



а также две гипотетические формы оксида азота



В последнем примере невозможность резонанса объясняется тем, что изгибные формы I или распрямление формы II до некоторого промежуточного гибрида будет сопровождаться сильными энергетическими эффектами из-за образования связи в структуре I или ее частичного разрыва (разрыхления) в структуре II при сильном изменении угла между связями (уменьшение от 180° для формы I или увеличение до 60° для II).

В связи с этим не следует отождествлять резонанс канонических форм и колебания молекул. Термин резонанс в применении к химическим системам неудачен (так как это не физический резонанс между спаренными маятниками); канонические формы не колеблются и не попадают в физический резонанс (объективно наблюдаемое явление). Резонанс в химии — это просто наглядный способ отражения единственно существующего строения частицы, которое не может быть передано одной моделью Льюиса с локализованными парами π-электронов.

3. Предполагаемые канонические формы не должны содержать рядом расположенные атомы с одинаковым типом заряда; так, форма  $\text{A}^- - \text{B}^+ - \text{C}^+ - \text{D}^-$  будет чрезвычайно неустойчивой, а ее вклад в резонансный гибрид — минимальным. При этом знак заряда (+, —) на атоме должен соответствовать электроотрицательности данного элемента. Например, для соединения  $\text{PX}_3\text{O}$  оправдана одна из канонических форм  $\text{X}_3\text{P}^+ - \text{O}^-$  (другая форма  $\text{X}_3\text{P} = \text{O}$ ), а для соединения  $\text{BF}_3$  форма  $\text{F}_2\text{B}^- = \text{F}^+$  маловероятна, и данная частица будет содержать три одинаковые связи  $\text{B}-\text{F}$ .

С другой стороны, смежное расположение разных по знаку зарядов ( $\text{A}^- - \text{B}^+ - \text{C}$ ) оказывается предпочтительным по сравнению с их раздельным расположением ( $\text{A}^- - \text{B} - \text{C}^+$ ). Находясь рядом, заряды вносят больший вклад в устойчивость частицы из-за более сильного электростатического притяжения, что реализуется всегда в ионных соединениях.

4. Предлагаемые канонические формы должны иметь одинаковое число неспаренных электронов (при их наличии). В примерах, данных выше, форма типа  $\text{A}-\text{B} \cdot$  не рассматривалась в качестве канонической (наряду с  $\text{A}=\text{B}$ ), так как ее образование связано с разрывом одной связи между атомами A и B, что не оправдывается энергетически. Разное число неспаренных электронов возможно для комплексных соединений одинакового состава, но резонанс между формами с разным числом неспаренных электронов также запрещен, поскольку спин электрона квантуется и состояние «электрон с гибридным (не ↑ и не ↓, а некоторым промежуточным) спином» физически нереально.

Применим указанные выше правила для определения строения оксида азота  $\text{N}_2\text{O}$ . Важный вклад в резонанс будут вносить следующие формы:

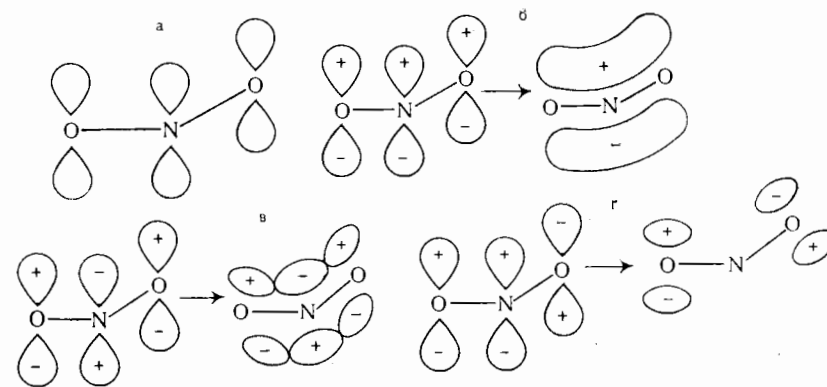
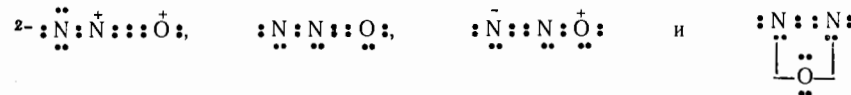


Рис. 4.17. Атомные орбитали, участвующие в образовании π-связи в нитрит-ионе  $\text{NO}_2^-$  (а), и формирование связывающей (б), разрыхляющей (в) и несвязывающей (г) молекулярных орбиталей

Обе формы имеют по четыре связи, и распределение зарядов обоснованно. Допустимы еще четыре формы:



Из них первая запрещена правилами, поскольку в ней атом электроотрицательного элемента (кислорода) заряжен положительно и имеются смежные заряды с одинаковым знаком ( $\text{N}^+$  и  $\text{O}^+$ ). Последующие три также не удовлетворяют правилам. Вторая и третья формы содержат на одну связь меньше (три вместо четырех), в одной из них постулировано неверное распределение зарядов, а четвертая форма нарушает правило 2.

Идея о резонансе канонических форм, применяемая для описания действительного строения частиц, — это очередной способ преодолеть ограниченность метода валентных связей (сначала в рамках метода утверждается локализация электронных пар в канонических формах, а затем проводится их резонанс). Канонические формы не существуют в действительности, тем не менее при резонансе формируется гибрид, наблюдаемый экспериментально.

**Образование π-связи по методу МО.** Выше было показано, как метод ВС с помощью явления резонанса нескольких канонических форм объясняет существование делокализованных многоцентровых π-связей, например, в карбонат-ионе. Метод МО понятием резонанса не оперирует.

Рассмотрим образование π-связи по методу МО на примере нитрит-иона  $\text{NO}_2^-$  (рис. 4.17). Образование σ-МО здесь не обсуждается, следует лишь отметить, что таких орбиталей пять и в их формировании участвуют (по условиям симметрии)  $2s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_z$ -орбитали атома N и  $2p_z$ -орбитали двух атомов O ( $2s$ -орбитали атомов O участвуют в формировании МО не принимают из-за их низкой энергии). Оставшиеся три  $2p_y$ -орбитали атомов N и O (изображенные граничными поверхностями на рис. 4.17, а) пригодны для образования трех π-МО: связывающей, разрыхляющей и несвязывающей, волновыми функциями которых будут выражения

$$\Psi = p_{\text{O}(1)} + p_{\text{O}(2)} + p_{\text{N}} \quad (\pi\text{-МО})$$

$$\Psi^* = p_{\text{O}(1)} + p_{\text{O}(2)} - p_{\text{N}} \quad (\pi^*\text{-МО})$$

$$\Psi^0 = p_{\text{O}(1)} - p_{\text{O}(2)} \quad (\pi^0\text{-МО})$$

Несвязывающая молекулярная орбиталь ( $\pi^0$ -МО) отвечает невозможности смешивания всех трех орбиталей (положительное смешивание  $p_{O(1)}$  с  $p_N$  компенсируется отрицательным смешиванием  $p_{O(2)}$  с  $p_N$ ). Аналогично схеме на рис. 4.17,  $g$  можно изобразить еще две несвязывающие молекулярные орбитали, образуемые из двух  $2p_x$ -орбиталей атомов кислорода.

#### 4.5. КОВАЛЕНТНЫЙ ХАРАКТЕР ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ИОННЫХ СВЯЗЕЙ

Согласно современным представлениям всякая гетероатомная связь содержит ионную и ковалентную составляющие. Если вклад одной из составляющих велик, можно говорить о ионном или о ковалентном соединении. Для промежуточных случаев обсуждение химического строения можно начинать либо с постулирования образования ковалентной связи, а затем проводить частичную передачу заряда с одного атома на другой с увеличением степени ионности, либо с постулирования образования ионной связи, а затем выявлять частичный характер ее ковалентности. Последний метод был разработан К. Фаянсом и качественно сформулирован в виде правил (*правила Фаянса*) [15, 16].

Рассмотрим влияние катиона на анион. При некоторой деформируемости электронной оболочки аниона он поляризуется катионом, их электронные облака частично взаимопроникают, что и приводит к формированию ковалентной составляющей связи (рис. 4.18). При этом степень ковалентности может быть разной — от почти полного ее отсутствия при взаимодействии одинаковых по размеру ионов до образования почти чистой ковалентной связи, когда размер катиона значительно меньше размера аниона; в промежуточной области относительных размеров ионная пара будет частично поляризованной.

Правила Фаянса заключаются в следующем.

1. Поляризующая способность катиона тем выше, чем больше его заряд и меньше размеры; она количественно характеризуется ионным потенциалом катиона  $\Phi = Z^+/r$  [17, 18]. Для однокатионных катионов значения ионных потенциалов следующие (в  $\text{нм}^{-1}$ ):

Li <sup>+</sup>	17	Be <sup>2+</sup>	64	B <sup>3+</sup>	150
Na <sup>+</sup>	10	Mg <sup>2+</sup>	31	Al <sup>3+</sup>	60
K <sup>+</sup>	8	Ca <sup>2+</sup>	20	Ga <sup>3+</sup>	48

Очевидно, что катионы с большими значениями  $\Phi$  обладают тенденцией комбинироваться с сильно поляризуемыми анионами,

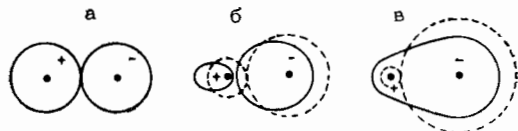


Рис. 4.18. Влияние поляризации катиона анионом: ионная пара без поляризации (а), с частичной поляризацией (б) и ковалентная связь как результат сильной поляризации (в)

Пунктиром показаны размеры неполяризованных ионов

образуя соединения с высокой степенью ковалентности связей. По значению  $\Phi$  первый элемент группы ближе ко второму элементу не своей, а соседней группы. Поэтому химические свойства  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  сходны в большей мере, чем свойства  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , а свойства  $\text{Be}^{2+}$  почти тождественны свойствам  $\text{Al}^{3+}$ . Также много общего в химии бора и кремния, углерода и фосфора\*.

В табл. 3.4 были приведены радиусы таких катионов, как  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Cl}^{7+}$ . Конечно, этих катионов в действительности нет, и назначение данных о них показать, что если бы такие катионы существовали и образовывали ионные соединения с анионами, то вследствие сильной поляризации анионов связи были бы почти чисто ковалентными; это и наблюдается на практике в соединениях  $\text{PF}_5$  и  $\text{ClO}_3\text{F}$ .

2. Поляризующая способность катиона тем выше, чем больше заряд и размеры аниона. С повышением заряда и увеличением размеров растет степень деформируемости электронной оболочки аниона. Так, большие анионы типа  $\text{I}^-$ ,  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$  и многозарядные анионы типа  $\text{As}^{3-}$  и  $\text{P}^{3-}$  особенно подвержены поляризации и формируют связи с большой степенью ковалентности.

Следует отметить, что обратное утверждение «малый по размерам анион сильно поляризует большой катион» на сегодняшний день доказательств не имеет.

3. Поляризующая способность катиона будет выше, если он не имеет электронную конфигурацию ближайшего благородного газа, поскольку последняя весьма эффективно экранирует заряд ядра и препятствует поляризации аниона. Из двух катионов — один с конфигурацией  $(n-1)d^xns^0$ , например  $\text{Hg}^{2+}$ , и другой с конфигурацией  $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^0$ , например  $\text{Ca}^{2+}$ , первый, т. е.  $\text{Hg}^{2+}$ , образует соединения с высокой степенью ковалентности ( $\text{HgCl}_2$ ), тогда как второй — ионные кристаллы ( $\text{CaCl}_2$ ), несмотря на то, что ионные радиусы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  примерно одинаковы (116 и 114 пм соответственно).

Влияние поляризации в заметной степени сказывается на температурах плавления веществ. В первом приближении можно принять, что температура плавления ионных соединений значительно выше, чем у ковалентных. Это видно из сравнения температур плавления  $\text{BeCl}_2$  450 °С и  $\text{CaCl}_2$  772 °С (соединения с одинаковым анионом),  $\text{NaBr}$  755 °С,  $\text{MgBr}_2$  700 °С и  $\text{AlBr}_3$  97,5 °С (соединения с разнозарядными катионами),  $\text{LiF}$  870 °С,  $\text{LiCl}$  613 °С,  $\text{LiBr}$  547 °С и  $\text{LiI}$  446 °С (соединения с одинаковым катионом) или  $\text{CaCl}_2$  772 °С и  $\text{HgCl}_2$  276 °С (катионы с разной электронной конфигурацией). Подобный вывод можно сделать и при сравнении температур кипения.

Влияние поляризации сказывается на растворимости солей в полярных растворителях. Рассмотрим галогениды серебра(I), в которых катион  $\text{Ag}^+$  обладает высокой поляризующей способностью, а степень поляризации анионов возрастает по ряду  $\text{F}^- \text{—} \text{Cl}^- \text{—} \text{Br}^- \text{—} \text{I}^-$ . Фторид серебра(I) является наиболее ионным соединением из галогенидов, он хорошо растворим в воде. Остальные галогениды малорастворимы в воде, и их растворимость уменьшается от  $\text{AgCl}$

\* Такое явление носит название диагональной периодичности элементов. — Прим. ред.

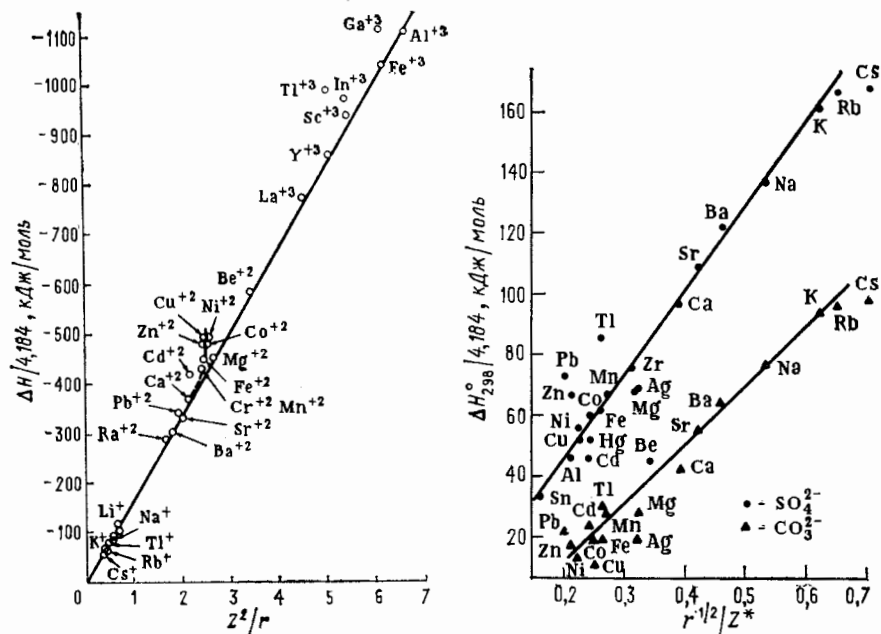


Рис. 4.19. Зависимость энтальпии гидратации катиона  $\Delta H$  от его заряда и размеров [20]

Рис. 4.20. Зависимость энтальпии разложения  $\Delta H^0_{298}$  сульфатов и карбонатов от размеров и заряда катиона [21]

к AgI (ср. значения произведений растворимости: AgCl  $2 \cdot 10^{-10}$ , AgBr  $5 \cdot 10^{-13}$ , AgI  $8 \cdot 10^{-17}$ ).

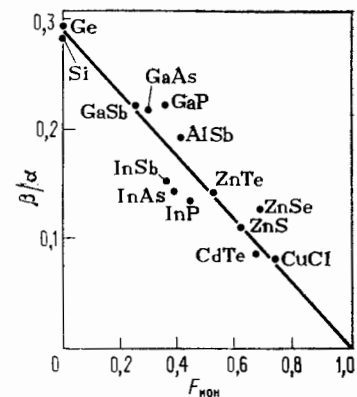
С растворимостью тесно связано явление гидратации ионов. В работе [19] получено выражение  $\Delta H = -69\,500 (Z^2/r)$ , где  $\Delta H$  — энтальпия гидратации катиона (в кДж/моль),  $r$  — сумма ионного радиуса катиона (в пм) и константы 85 пм, равной радиусу атома кислорода в молекуле воды. Следовательно, величина  $r$  — это фактически межатомное расстояние M—O в гидрате, и выражение (3.9) можно использовать для расчета энергии взаимодействия катиона металла с молекулой воды. Расчеты показали, что наблюдается хорошая корреляция между величинами  $\Delta H$ ,  $Z$  и  $r$  (рис. 4.19).

Для других свойств наблюдаемую корреляцию объяснить труднее. Например, температура начала разложения карбонатов  $MCO_3$  с образованием MO и  $CO_2$  составляет для  $BeCO_3$  100 °C,  $MgCO_3$  400 °C,  $CaCO_3$  900 °C,  $SrCO_3$  1290 °C,  $BaCO_3$  1360 °C (влияние поляризующей способности катиона), а для  $CdCO_3$  и  $PbCO_3$  она равна  $\approx 350$  °C (влияние  $d$ -электронов; ионы  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  имеют практически одинаковые размеры). Возможно, что высокое поляризующее действие катиона на аннион облегчает разложение карбоната. В работе [21] найдена линейная зависимость между энтальпией разложения карбонатов, сульфатов, нитратов и фосфатов и параметром  $r^{1/2}/Z^*$  для катиона (рис. 4.20), но точного теоретического обоснования не дано.

Из этих и подобных данных можно только сделать общий вывод о влиянии таких факторов, как размеры и заряд (а следовательно, и поляризующая сила) катионов на многие химические свойства соединений. Однако не следует приходить к заключению, что некоторая степень ковалентности в ионных соединениях обязательно оказывает дестабилизирующее действие. Например, в

Рис. 4.21. Зависимость отношения констант изгибающей и сжимающей сил  $\beta/\alpha$  от степени ионности связи  $F_{\text{ион}}$  в соединениях  $A^{\nu}B^{\nu-8}$  [23].

Сжимающая сила, являясь ненаправленной, мало изменяется с ростом степени ионности связи, например, в изоэлектронном ряду Ge—GaAs—ZnSe, тогда как изгибающая сила, будучи направленной, может служить прямой мерой степени ковалентности связи  $A-B$   $F_{\text{ков}} = 1 - F_{\text{ион}}$



результате разложения карбонатов, которые, правда, теоретически неустойчивы, образуются весьма устойчивые оксиды металлов, также являющиеся ионными соединениями с некоторой долей ковалентности связи катион—анион. Многие минералы (термодинамически устойчивые соединения по определению) также содержат такие связи.

Рассмотрим кратко (подробнее см. в разд. 14) структуру силикатов с учетом ковалентности связей в них. По сложившейся традиции минералы обычно считают чисто ионными соединениями. Например, минералы группы оливина  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  — важная составляющая часть базальтовых горных пород, имеют кристаллическую решетку с ионами  $O^{2-}$  в виде гексагональной плотнейшей упаковки и с ионами  $Si^{4+}$  в тетраэдрических пустотах, а  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  — в октаэдрических пустотах. Однако многие химики предпочитают описывать строение этих минералов, исходя из анионов  $SiO_4^{4-}$  и катионов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , хотя хорошо известно, что связи катион—анион в силикатах не чисто ионные, хотя и высокополярные. Степень поляриности можно учесть в ходе предсказания структур, пользуясь правилами Полинга [1].

Точные размеры атомов и распределение зарядов в твердых телах очень трудно определить непосредственно (см. разд. 3.4). Тем не менее ориентировочную оценку можно сделать, если принять во внимание следующее свойство ионной и ковалентной связей. Как ионная, так и ковалентная связь могут быть весьма прочными. Силы, необходимые для линейного растяжения связи, можно считать не зависящими от типа связи. Однако силы, действующие изгибающе на связь, оказывают влияние только на ионную связь, ибо

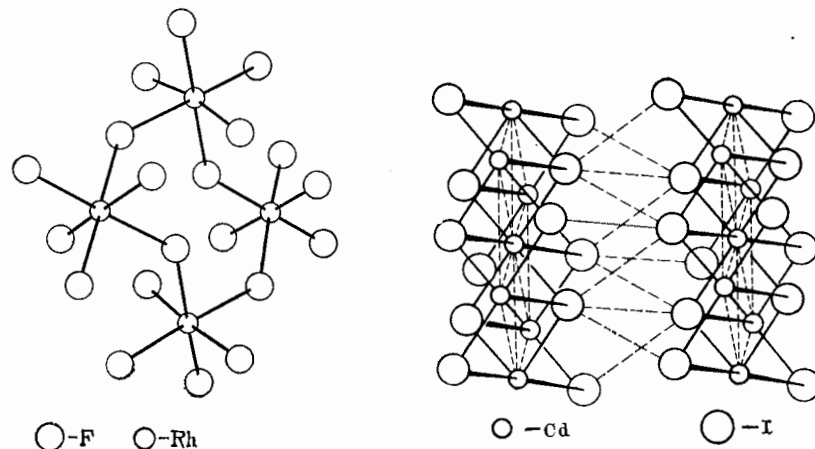


Рис. 4.22. Тетрамер  $Rh_4F_{20}$  [24]

Рис. 4.23. Фрагмент (два слоя) структуры  $CdI_2$



ковалентная связь является направленной и проявляет заметное сопротивление деформации. Если сопоставить отношение константы \* изгибающей силы  $\beta$  к константе сжимающей силы  $\alpha$  с предполагаемой степенью ионности связи (взятой из работы [22]), то обнаруживается хорошая корреляция (рис. 4.21).

Комплексные соединения обычно считаются ковалентно связанными. Так, нельзя считать, что структура твердого  $RhF_5$  отвечает только гексагональной плотнейшей упаковке ионов  $F^-$  с ионами  $Rh^{5+}$  в октаэдрических пустотах, поскольку в ней обнаруживаются отдельные тетрамеры  $[Rh_4F_{20}]$  (рис. 4.22). Каждый атом  $Rh$  октаэдрически окружен шестью атомами  $F$  (при наличии мостиковых атомов  $F$ ), как и в комплексе  $[RhF_6]^-$ .

Сандерсон утверждает, что даже галогениды щелочных элементов следует рассматривать не как ионные кристаллы, а как бесконечные координационные полимеры, в которых каждый атом металла октаэдрически окружен шестью атомами галогена, причем все атомы галогена являются мостиковыми [25, 26]. Конечно, это преувеличение, но к соединениям переходных элементов такая точка зрения вполне приложима. Действительно, структура чисто ионных кристаллов и структура галогенидов переходных элементов сильно различаются (кроме фторидов). Сравним, например, структуры  $NaCl$ ,  $CaF_2$  и  $CdI_2$ . В структуре  $CdI_2$  (рис. 4.23) осуществляется гексагональная плотнейшая упаковка атомов  $I$  с атомами  $Cd$  в октаэдрических пустотах и вместе с тем содержатся отдельные слои, которые можно считать бесконечными молекулами с ковалентными связями. Подобных слоев нет в структурах  $NaCl$  и  $CaF_2$ .

#### 4.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В МОЛЕКУЛАХ

Распределение заряда электронов в молекуле во многом определяет ее физические свойства (дипольный момент), химические свойства в кислотно-основных реакциях, реакция комплексообразования и др. Качественно данная проблема может быть обсуждена в рамках любого из подходов к объяснению химической связи (метод ВС, метод МО), до некоторой степени дополняющих друг друга; количественные расчеты требуют применения ЭВМ.

Атомы разных элементов обладают различной способностью удерживать электроны. Фтор отдает электроны значительно труднее, чем литий, а принимает их значительно легче, чем литий (другие металлы вообще имеют отрицательное сродство к электрону). Поэтому связь  $Li-F$  характеризуется высокой степенью ионности. Водород в этом отношении занимает промежуточное положение между литием и фтором. При образовании связей  $Li-H$  и  $H-F$  атом водорода является соответственно акцептором и донором электронной плотности; такие связи заметно полярны.

На рис. 4.24 показано распределение электронной плотности в молекулах  $LiF$ ,  $HF$  и  $LiH$  (ср. с распределением электронной плотности в неполярных молекулах, рис. 4.11, *д* и 4.12, *е*). Разрезы электронной плотности вдоль некоторых молекул (называемые профилями) представлены на рис. 4.25.

Рассмотрение связей в гетероатомных молекулах обычно проводится на основе концепции электроотрицательности. В гомо-

\* Константа силы молекулярной деформации пропорциональна константе в законе Гука, если принять связь за пружину.

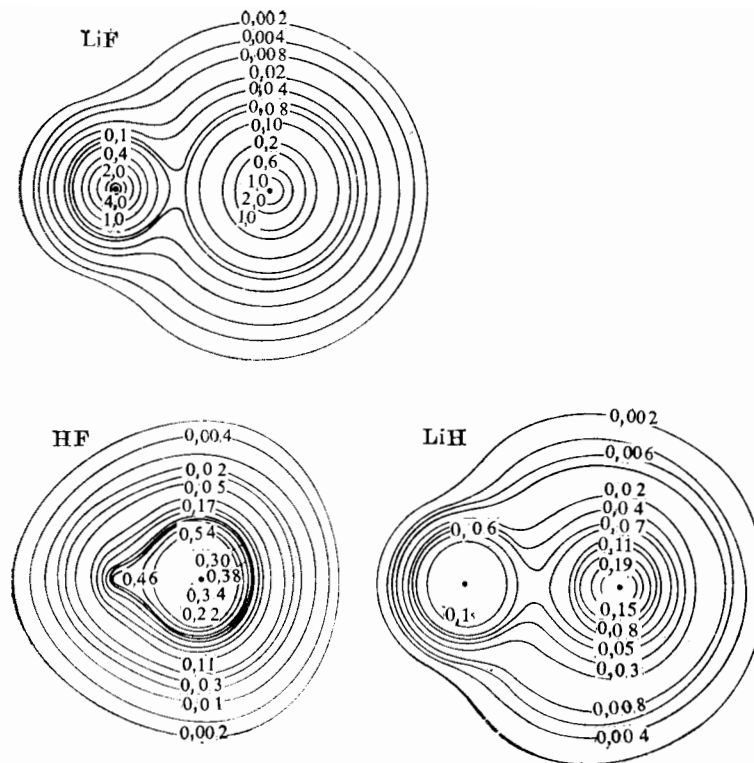


Рис. 4.24. Контурные диаграммы электронной плотности в молекулах  $LiF$ ,  $HF$  и  $LiH$  [27, 28]

Внутренние контуры  $F$  в  $HF$  и  $Li$  в  $LiH$  не показаны

атомных молекулах молекулярные орбитали образуются из атомных орбиталей равной энергии. В гетероатомных молекулах происходит смешивание атомных орбиталей разной энергии и повышается электронная плотность вблизи ядра атома более электроотрицательного элемента, т. е. атома с более низкими энергетическими уровнями.

Обсудим распределение электронной плотности в молекуле  $CO$ , изоэлектронной молекуле  $N_2$ . Кислород более электроотрицателен, чем углерод, и электронная плотность выше вблизи

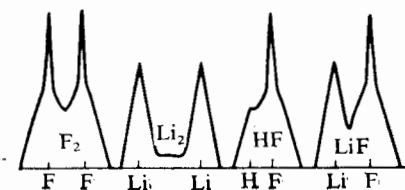


Рис. 4.25. Профили электронной плотности для некоторых молекул [29]

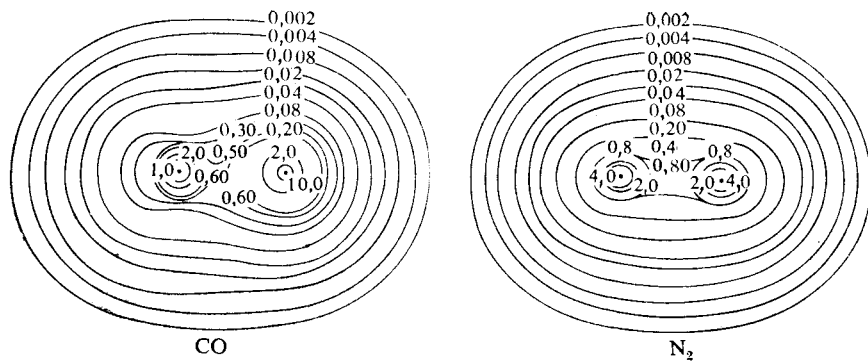


Рис. 4.26. Контурная диаграмма электронной плотности в молекулах CO и N<sub>2</sub> [28]

ядра атома О (рис. 4.26). Волновые функции связывающей и разрыхляющей МО:

$$\Psi = a\Psi_A + b\Psi_B \quad \text{и} \quad \Psi^* = b\Psi_A - a\Psi_B,$$

где  $b > a$ , если В — атом более электроотрицательного элемента.

Отметим, что орбиталь атома В, имеющая меньшую энергию, чем орбиталь атома А, участвует в большей степени в формировании молекулярной орбитали  $\Psi$  и в меньшей — в формировании  $\Psi^*$ . На рис. 4.27 схематично изображены контуры  $\pi$ -МО и  $\pi^*$ -МО для молекулы CO; обычно считают, что связывающая орбиталь в большей степени принадлежит кислороду, а разрыхляющая МО — углероду. Энергетическая диаграмма МО для молекулы CO представлена на рис. 4.28. Отметим предварительное взаимодействие  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей атомов С и О (аналогия гибридизации в методе ВС) и несвязывающий характер  $2s$ -орбитали атома О, имеющую очень низкую энергию, недостаточную для формирования МО с орбиталями атома С.

Гетероатомные МО отличаются от гомоатомных МО только геометрически, но и энергетически. Связывающие МО ближе по уровню энергии к орбиталям атома более электроотрицательного элемента [ср. диаграммы на рис. 4.29, а и б для гомоатомной молекулы (энергия ковалентной связи максимальна) и гетероатомной молекулы (энергия ковалентной связи минимальна)]. При очень большой разности электроотрицательности элементов А и В не может быть ковалентного связывания ( $E_{ков} \approx 0$ ), в этом случае осуществляется ионная связь (рис. 4.29, в).

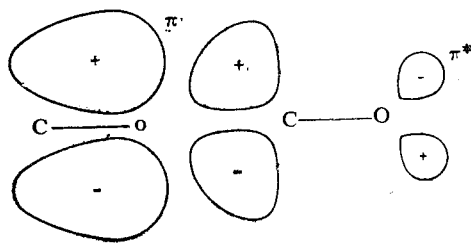


Рис. 4.27. Контуры связывающей ( $\pi$ ) и разрыхляющей ( $\pi^*$ ) в молекуле CO

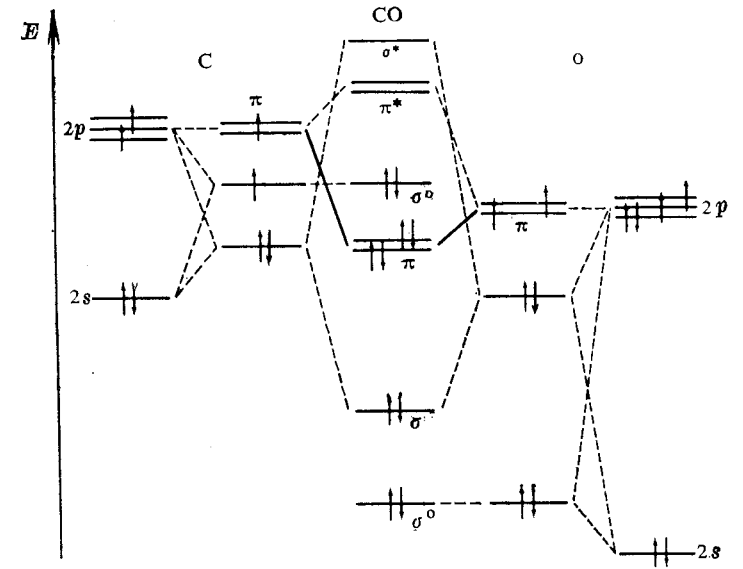


Рис. 4.28. Энергетическая диаграмма МО для молекулы CO [30]

Однако не следует считать, что диаграмма на рис. 4.29, б иллюстрирует менее прочную связь, чем связь на рис. 4.29, а; обе связи (А—А и А—В) могут быть одинаково прочными [31]. На энергетических диаграммах МО показана только энергия ковалентного связывания (единственного для А—А), но не учтена энергия ионного связывания (вносящая вклад в общую энергию связи  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ ).

В молекуле HCl (рис. 4.30) фактически имеется всего две молекулярные орбитали ( $\sigma$ -МО и  $\sigma^*$ -МО), отличающиеся по

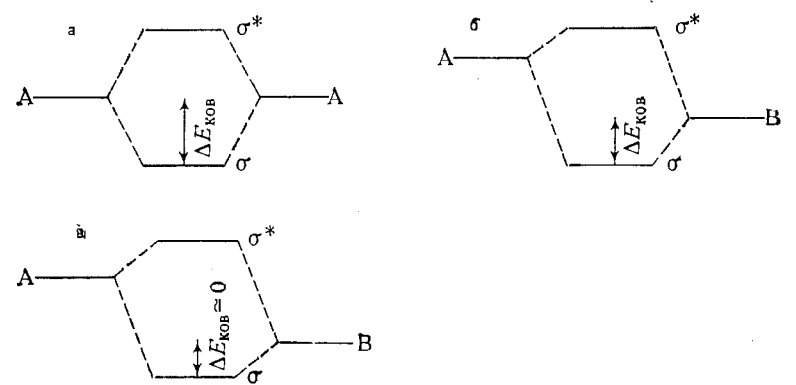


Рис. 4.29. Энергетическая диаграмма молекулярных  $\sigma$ -орбиталей и энергия ковалентной связи ( $\Delta E_{ков}$ ) в гомоядерной молекуле  $A_2$  (а), в гетероядерной молекуле  $A^{\delta+}B^{\delta-}$  (б) и в ионной паре  $A^+B^-$  (в)

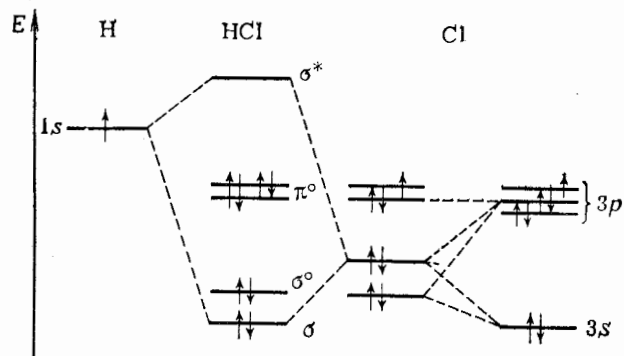


Рис. 4.30. Энергетическая диаграмма МО для молекулы HCl

энергии от смешиваемых  $1s$ -орбитали атома H и  $3p$ -орбитали атома Cl. Остальные МО являются несвязывающими ( $\sigma^0$ -,  $\pi^0$ -МО). Для примера приведем волновую функцию  $\sigma$ -МО молекулы HCl:

$$\Psi = a\Psi_{3s} + b\Psi_{3p} + c\Psi_{1s},$$

вклад в которую вносят  $3s$ - и  $3p$ -орбитали атома Cl и  $1s$ -орбиталь атома H. Если  $a = 0$ , то атом Cl как бы использует чистую  $p$ -орбиталь, а если  $a^2 = (1/3)b^2$ , то вклад  $p$ -орбиталей будет равен 75 % (аналогия с  $sp^3$ -гибридизацией в методе ВС). Для молекулы HCl вклад  $3s$ -орбитали минимален, но не равен нулю. Вообще вклад различных орбиталей пропорционален квадрату коэффициентов ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Для атомов H и Cl разность энергии  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей так велика, что обуславливает незначительный вклад  $3s$ -орбитали.

#### 4.7. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Различное расположение орбиталей атомов A и B на энергетической диаграмме, представленной на рис. 4.29, б, обусловлено разной электроотрицательностью элементов. Однако метод МО не вводит понятия об электроотрицательности элементов, а оперирует понятием о кулоновских интегралах атомов A и B. Последние определяются через энергию ионизации атома в валентном состоянии, т. е. атома в молекуле, в отличие от энергии ионизации атома в основном состоянии, т. е. свободного атома. Методы оценки кулоновских интегралов в настоящей книге не рассматриваются.

Понятие об электроотрицательности введено Л. Полингом, он же предложил метод ее оценки [1]. Согласно определению Полинга *электроотрицательность элемента* есть сила, удерживающая электроны у атома этого элемента в молекуле. Таким

образом, электроотрицательность — свойство данного атома, находящегося в окружении других атомов.

Полингом составлена шкала электроотрицательности элементов на основе термохимических данных. Было замечено, что гетероядерная связь почти всегда прочнее, чем соответствующие гомоядерные связи; например, 248,9 кДж/моль (связь Cl—F), 239,7 (Cl—Cl) и 154,8 (F—F). Это явление Полинг объяснил стабилизирующим влиянием энергии ионного резонанса:  $\Psi_{AB} = a\Psi_{A-B} + b\Psi_{A^+B^-} + c\Psi_{A^-B^+}$ . Для гомоатомных молекул  $b = c \ll a$  и вклад ионных канонических форм будет очень мал; для гетероатомных молекул вклад ионных форм  $A^+B^-$  и  $A^-B^+$  (в зависимости от электроотрицательности элементов) становится значительным. Так, если B — атом более электроотрицательного элемента, то  $a > b \gg c$ . Энергия ионного резонанса (разность между экспериментальным значением общей энергии связи и рассчитанным значением энергии ковалентной связи) и определяет разность электроотрицательностей элементов. Для молекулы ClF энергия ковалентной связи Cl—F, рассчитанная Полингом как среднее из значений энергий связи в Cl<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>, составляет  $(239,7 + 154,8)/2 = 197,25$  кДж/моль\*. Поскольку экспериментальное значение энергии связи Cl—F равно 248,9 кДж/моль, то энергия ионного резонанса (вклад формы Cl<sup>+</sup>F<sup>-</sup>) составит 51,65 кДж/моль. Отсюда разность электроотрицательностей фтора и хлора, по Полингу, равна\*\*  $\sqrt{51,65/96,49} = 0,73$ . Полученное значение сравнимо с разностью электроотрицательностей фтора и хлора 3,98—3,16 = 0,82; небольшое различие объясняется тем, что электроотрицательность элемента в шкале Полинга взята как среднее из результатов многих подобных расчетов (для разных связей Cl—X). Шкала Полинга представлена в табл. 4.4.

Кроме метода Полинга, предложено еще несколько способов оценки электроотрицательности элементов. По Малликену, сила удерживания электронов атомами пропорциональна сумме энергии ионизации и сродства к электрону [41—43] (см. ниже).

В других методах электроотрицательность рассматривается как функция размеров и заряда атомов в молекулах; эти методы отличаются только выбором конкретного вида функции и оценкой эффективных зарядов на атомах. Так, Олдред и Рохов определяют электроотрицательность как электростатическую силу, действующую между ядром и валентными электронами [34]. Используя правила Слэтера для расчета значений  $Z^*$  (но с учетом экранирования всеми электронами, что повышает значения

\* Конкретные значения энергий связей у Полинга другие. Здесь использованы значения, взятые из Приложения 3 только для иллюстрации метода Полинга.

\*\* 96,49 — коэффициент перевода 1 эВ в 1 кДж/моль; он введен в расчет, поскольку шкала Полинга основана на энергии, выраженной в электронвольтах.

Таблица 4.4. Электроотрицательность элементов

Z	Элемент	По Полингу <sup>а</sup>	По Сандерсону [33]	По Оллреду и Рохову <sup>б</sup>	Z	Элемент	По Полингу <sup>а</sup>	По Сандерсону [33]	По Оллреду и Рохову <sup>б</sup>
1	H	2,2	2,31	2,20	43	Tc	1,9	1,33	1,36
2	He	—	—	5,50 <sup>в</sup>	44	Ru	2,2	1,40	1,42
3	Li	0,98	0,86	0,97	45	Rh	2,28	1,47	1,45
4	Be	1,57	1,61	1,47	46	Pd	2,2	1,57	1,35
5	B	2,04	1,88	2,01	47	Ag	1,93	1,72	1,42
6	C	2,55	2,47	2,50	48	Cd	1,69	1,73	1,46
7	N	3,04	2,93	3,07	49	In	1,78	1,88	1,49
8	O	3,44	3,46	3,50	50	Sn <sup>II</sup>	1,8	1,58	—
9	F	3,98	3,92	4,10		Sn <sup>IV</sup>	1,96	2,02	1,72
10	Ne	—	4,50 <sup>в</sup>	4,84 <sup>в</sup>	51	Sb	2,05	2,19	1,82
11	Na	0,93	0,85	1,01	52	Te	2,1	2,34	2,01
12	Mg	1,31	1,42	1,23	53	I	2,66	2,50	2,21
13	Al	1,61	1,54	1,47	54	Xe	2,60 <sup>в</sup>	2,34 <sup>в</sup>	2,40 <sup>в</sup>
14	Si	1,9	1,74	1,74	55	Cs	0,79	0,69	0,86
15	P	2,19	2,16	2,06	56	Ba	0,89	0,93	0,97
16	S	2,58	2,66	2,44	57	La	1,1	0,92	1,08
17	Cl	3,16	3,28	2,83	58	Ce	1,12	0,92	1,08
18	Ar	—	3,31 <sup>в</sup>	3,20 <sup>в</sup>	59	Pr	1,13	0,92	1,07
19	K	0,82	0,74	0,91	60	Nd	1,14	0,93	1,07
20	Ca	1,0	1,06	1,04	61	Pm	—	0,94	1,07
21	Sc	1,36	1,09	1,20	62	Sm	1,17	0,94	1,07
22	Ti <sup>II</sup>	1,54	1,13	1,32	63	Eu	—	0,94	1,01
23	V <sup>II</sup>	1,63	1,24	1,45	64	Gd	1,2	0,94	1,11
24	Cr <sup>II</sup>	1,66	1,35	1,56	65	Tb	—	0,94	1,10
25	Mn <sup>II</sup>	1,55	1,44	1,60	66	Dy	1,22	0,94	1,10
26	Fe	—	1,47	1,64	67	Ho	1,23	0,96	1,10
	Fe <sup>II</sup>	1,83	—	—	68	Er	1,24	0,96	1,11
	Fe <sup>III</sup>	1,96	—	—	69	Tm	1,25	0,96	1,11
27	Co <sup>II</sup>	1,88	1,47	1,70	70	Yb	—	0,96	1,06
28	Ni <sup>II</sup>	1,91	1,47	1,75	71	Lu	1,27	0,96	1,14
29	Cu	—	1,74	1,75	72	Hf	1,3	0,98	1,23
	Cu <sup>I</sup>	1,9	—	—	73	Ta	1,5	1,04	1,33
	Cu <sup>II</sup>	2,0	—	—	74	W	2,36	1,13	1,40
30	Zn <sup>II</sup>	1,65	1,86	1,66	75	Re	1,9	1,19	1,46
31	Ga <sup>III</sup>	1,81	2,10	1,82	76	Os	2,2	1,26	1,52
32	Ge <sup>IV</sup>	2,01	2,31	2,02	77	Ir	2,2	1,33	1,55
33	As <sup>III</sup>	2,18	2,53	2,20	78	Pt	2,28	1,36	1,44
34	Se	2,55	2,76	2,48	79	Au	2,54	1,72	1,42
35	Br	2,96	2,96	2,74	80	Hg	2,0	1,92	1,44
36	Kr	3,00 <sup>в</sup>	2,91 <sup>в</sup>	2,94 <sup>в</sup>	81	Tl	—	—	1,44
37	Rb	0,82	0,70	0,89		Tl <sup>II</sup>	1,62	1,36	—
38	Sr	0,95	0,96	0,99		Tl <sup>III</sup>	2,04	1,96	—
39	Y	1,22	0,98	1,11	82	Pb <sup>II</sup>	1,87	1,61	—
40	Zr <sup>IV</sup>	1,33	1,00	1,22		Pb <sup>IV</sup>	2,33	2,01	1,55
41	Nb	1,6	1,12	1,23	83	Bi	2,02	2,06	1,67
42	Mo	—	1,24	1,30	84	Po	2,0	—	1,76
	Mo <sup>II</sup>	2,16	—	—	85	At	2,2	—	1,90
	Mo <sup>III</sup>	2,19	—	—	86	Rn	—	—	2,06 <sup>в</sup>
	Mo <sup>IV</sup>	2,24	—	—	87	Fr	0,7	—	0,86
	Mo <sup>V</sup>	2,27	—	—	88	Ra	0,9	—	0,97
	Mo <sup>VI</sup>	2,35	—	—	89	Ac	1,1	—	1,00

Продолжение

Z	Элемент	По Полингу <sup>а</sup>	По Сандерсону [33]	По Оллреду и Рохову <sup>б</sup>	Z	Элемент	По Полингу <sup>а</sup>	По Сандерсону [33]	По Оллреду и Рохову <sup>б</sup>
90	Th	1,3	—	1,11	97	Bk	1,3	—	1,2
91	Pa	1,5	—	1,14	98	Cf	1,3	—	1,2
92	U	1,7	—	1,22	99	Es	1,3	—	1,2
93	Np	1,3	—	1,22	100	Fm	1,3	—	1,2
94	Pu	1,3	—	1,22	101	Md	1,3	—	1,2
95	Am	1,3	—	1,2	102	No	1,3	—	1,2
96	Cm	1,3	—	1,2					

<sup>а</sup> Значения с точностью до первой цифры после запятой взяты из [1]; значения с точностью до второй цифры после запятой — данные Полинга, уточненные в работе [32].  
<sup>б</sup> Значения взяты из [34], кроме данных для элементов с Z=40–46, 58–102 [35].<sup>в</sup> По [36].

Z\* на 0,35 по сравнению с обычным расчетом по Слэтеру), они вывели формулу для расчета электроотрицательности  $\chi$ :

$$\chi = (3590Z^*/r^2) + 0,744, \quad (4.11)$$

где  $r$  — ковалентный радиус в пм.

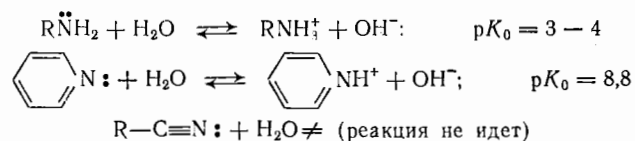
Шкала Оллреда — Рохова в настоящее время широко используется химиками; она приведена в табл. 4.4.

Определение электроотрицательности по Сандерсону основано на учете относительной электронной плотности [26, 33, 44–47]. Этот метод получил меньшее распространение. Шкала Сандерсона также приведена в табл. 4.4.

Электроотрицательность элемента не является постоянной характеристикой для его атомов в различных молекулах, а зависит от его валентного состояния и окружения. Это утверждение является, по существу, важнейшим достижением концепции Полинга. Степень удерживания атомом электронов определяется двумя факторами: его зарядом и гибридизацией его валентных орбиталей. Положительно заряженный атом (ион, атом в молекуле) обладает большей способностью удерживать электроны, чем строго нейтральный атом. С другой стороны,  $s$ -орбитали атомов имеют низкую энергию и, следовательно, прочно удерживают электроны. В зависимости от вклада  $s$ -орбитали в гибридизацию электроотрицательность изменяется. Известно, что реакционная способность углеводородов (подвижность атомов водорода) зависит от класса углеводорода, т. е. от типа гибридизации атомных орбиталей углерода [48]. Так, в метане  $\text{CH}_4$  ( $sp^3$ -гибридизация, вклад  $s$ -орбитали равен 25 %) атомы водорода мало реакционноспособны, а электроотрицательность углерода и водорода примерно одинакова. В этилене  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $sp^2$ -гибридизация, вклад  $s$ -орбитали равен 33 %) атомы водорода более подвижны, т. е. электроотрицательность углерода выше, чем у водорода. Наконец, в ацетилене  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $sp$ -гибридизация, вклад

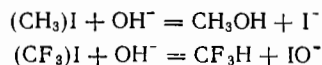
$s$ -орбитали равен 50 %) атомы водорода можно считать кислотными, ибо ацетилен легко образует солеобразные карбиды типа  $\text{CaC}_2$ ; электроотрицательность углерода достигает того же значения, что у хлора.

Основность аминов — это функция гибридизации орбиталей атома азота. Чем выше электроотрицательность атома N, тем в меньшей степени он проявляет основные свойства путем предоставления своей электронной пары катиону водорода. Это видно на примере сравнения основности алифатических аминов, пиридина и нитрилов:



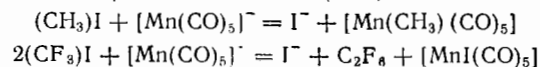
С ростом вклада  $s$ -орбитали в гибридизацию орбиталей атома азота в продукте (образующемся или ожидаемом), который равен 25, 33 и 50 % соответственно, повышается электроотрицательность азота, а основность амина уменьшается. Конечно, кислотность и основность определяются многими факторами, но влияние электроотрицательности весьма заметно.

Электроотрицательность может изменяться при индуцировании заряда на атоме, например углерода в алкилгалогенидах, при введении заместителей. Так, гидроксид-ион атакует более электроположительный атом в алкилгалогенидах:



Для  $(\text{CH}_3)\text{I}$  им является атом углерода ( $\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{I}}$ ), а для  $(\text{CF}_3)\text{I}$  — атом иода, поскольку фтор индуцирует положительный заряд на атоме углерода и тем самым повышает его электроотрицательность до значения большего, чем у иода ( $\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{I}}$ ). Ниже приведено уравнение для оценки эффективных зарядов на атомах; расчет показывает, что в  $(\text{CF}_3)\text{I}$  заряды имеют следующие значения:  $\delta_{\text{I}} = +0,21$ ;  $\delta_{\text{C}} = +0,15$  и  $\delta_{\text{F}} = -0,12$ . Возможно, что реальные заряды не совсем точно равны этим значениям, но по знаку они именно такие, о чем свидетельствуют приведенные выше реакции.

Большой интерес у химиков-неоргаников вызывают реакции с участием пентакарбонилманганат ( $-\text{I}$ )-иона:



Очевидно, что образование различных продуктов этих реакций обусловлено разной полярностью связей  $\text{C}-\text{I}$  в незамещенном и замещенном метилиоиде. Другие примеры, относящиеся к области неорганической химии, также подтверждают влияние заместителей: различия в основности  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$ , в способности

гидратированных катионов металлов к протолиту в водном растворе, в поведении оксокислот с центральным атомом одного и того же элемента в разных степенях окисления. Следовало бы ожидать большого различия электроотрицательности хрома в ионах  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $d^2sp^3$ -гибридизация) и  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $sp^3$ -гибридизация), хотя это доказать уже труднее.

Учитывая важность окружения атома данного элемента и заряда на этом атоме при оценке его электроотрицательности, Малликен, а затем Джаффе предложили новый метод такой оценки. Для этого Малликен ввел в формулу для расчета электроотрицательности энергию ионизации  $I_{\text{вал}}$  и сродство к электрону  $A_{\text{вал}}$  атома в некотором валентном состоянии\*:

$$\chi = 0,168 (I_{\text{вал}} - A_{\text{вал}} - 1,23), \quad (4.12)$$

где  $I_{\text{вал}}$  и  $A_{\text{вал}}$  выражены в электронвольтах, что позволяет сравнивать значения  $\chi$  по Малликену со значениями, данными в табл. 4.4.

Так, для атомов C и N в зависимости от типа гибридизации значения  $\chi$  по Малликену следующие:

	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
C	2,48	2,75	3,29
N	3,68	4,13	5,07

Используемое обычно значение  $\chi$  для углерода (2,47—2,55) (см. табл. 4.4) явно относится к самой распространенной для него  $sp^3$ -гибридизации; для азота такое же значение (2,93—3,07) отвечает среднему между значениями 3,68 для  $sp^3$ -гибридизации и 2,28 для чистых  $p$ -орбиталей. При более редкой для них гибридизации ( $sp$ ) электроотрицательность углерода приближается к таковой для кислорода, а значение для N становится большим, чем у фтора.

Джаффе уточнил метод Малликена, введя в расчет данные по зарядам на атомах [37—39, 49]. Ранее (см. разд. 2.5) отмечалось, что энергия иона  $E$  ( $\Delta H_{\text{ион}}$  или  $-\Delta H_{\text{е}}$ ) есть квадратичная функция от его заряда  $q$  (уравнение 2.13). Следовательно, это верно и для участка кривых  $E = f(q)$  при  $-1 < q < 1$ , т. е. для эффективных зарядов  $\delta$  на атомах в молекулах, изменяющихся чаще всего в указанных пределах, и для  $q = \delta = 0$ , т. е. для нейтральных атомов. Наклон кривой на рис. 4.31  $dE/d\delta$  для атомов с нулевым или эффективным зарядом в молекулах предложено использовать в качестве меры электроотрицательности [50]:

$$\chi = dE/d\delta = a + b\delta. \quad (4.13)$$

Выражение (4.13) при  $E = I_{\text{вал}} - A_{\text{вал}}$  отвечает линейной зависимости между  $\chi$  и  $\delta$  (рис. 4.32). Для нейтральных атомов

\* Например, для атома Be в возбужденном состоянии имеем значение  $I_s$  для ионизации  $2s^1 2p^1 \rightarrow 2s^0 2p^1$  и значение  $I_p$  для ионизации  $2s^1 2p^1 \rightarrow 2s^1 2p^0$ , откуда рассчитывают значение  $I_{\text{вал}}$  для ионизации  $2(sp)^2 \rightarrow 2(sp)^1$  при  $sp$ -гибридизации его орбиталей.



Таблица 4.5. Электроотрицательность некоторых элементов по Малликену и Джаффе [37]

Z	Элемент	Орбиталь	Параметр $a$		Параметр $b$ , в вольтах на 1 электрон
			в электрон- вольтах <sup>а</sup>	в вольтах	
1	H	s	2,21	7,17	12,85
2	He	s	4,86 <sup>б</sup>	15,08 <sup>б</sup>	—
3	Li	s	0,84	3,10	4,57
4	Be	sp	1,40	4,78	7,59
5	B	sp <sup>3</sup>	1,81	5,99	8,90
		sp <sup>2</sup>	1,93	6,33	9,91
6	C	p	1,75	5,80	10,93
		sp <sup>3</sup>	2,48	7,98	13,27
		sp <sup>2</sup>	2,75	8,79	13,67
		sp	3,29	10,39	14,08
7	N	p	2,28	7,39	13,10
		23% s <sup>в</sup>	3,56	11,21	14,64
		sp <sup>3</sup>	3,68	11,54	14,78
		sp <sup>2</sup>	4,13	12,87	15,46
		sp	5,07	15,68	16,46
8	O	p	3,04	9,65	15,27
		20% s <sup>в</sup>	4,63	14,39	17,65
		sp <sup>3</sup>	4,93	15,25	18,28
		sp <sup>2</sup>	5,54	17,07	19,16
9	F	p	3,90	12,18	17,36
10	Ne	p	4,26 <sup>б</sup>	13,29 <sup>б</sup>	—
11	Na	s	0,74	2,80	4,67
12	Mg	sp	1,17	4,09	6,02
13	Al	sp <sup>2</sup>	1,64	5,47	6,72
14	Si	sp <sup>3</sup>	2,25	7,30	9,04
15	P	p	1,84	6,08	9,31
		sp <sup>3</sup>	2,79	8,90	11,33
16	S	p	2,28	7,39	10,01
		sp <sup>3</sup>	3,21	10,14	10,73
17	Cl	p	2,95	9,38	11,30
18	Ar	p	3,11 <sup>б</sup>	9,87 <sup>б</sup>	—
19	K	s	0,77	2,90	2,88
20	Ca	sp	0,99	3,30	4,74
29	Cu	s	1,36 <sup>г</sup>	4,31 <sup>г</sup>	6,82 <sup>г</sup>
30	Zn <sup>II</sup>	sp <sup>2</sup>	1,49 <sup>г</sup>	4,71 <sup>г</sup>	6,43 <sup>г</sup>
31	Ga <sup>III</sup>	sp <sup>3</sup>	1,82	6,02	7,48
32	Ge <sup>IV</sup>	sp <sup>3</sup>	2,50	8,07	6,82
33	As <sup>III</sup>	sp <sup>2</sup>	1,59	5,34	8,03
		sp <sup>3</sup>	2,58	8,30	8,99
34	Se	p	2,18	7,10	9,16
		sp <sup>3</sup>	3,07	9,76	11,05
35	Br	p	2,62	8,40	9,40
36	Kr	p	2,77 <sup>б</sup>	8,86 <sup>б</sup>	—
37	Rb	s	0,50	2,09	4,18
38	Sr	sp	0,85	3,14	4,41
49	In	sp <sup>2</sup>	1,57	5,28	6,79
50	Sn <sup>II</sup>	30% s <sup>в</sup>	2,67	8,55	5,06
	Sn <sup>IV</sup>	sp <sup>3</sup>	2,44	7,90	5,01
51	Sb	p	1,46	4,96	7,57
		sp <sup>3</sup>	2,64	8,48	9,37
52	Te	p	2,08	6,81	8,46
		sp <sup>3</sup>	3,04	9,66	10,91

Продолжение

Z	Элемент	Орбиталь	Параметр $a$		Параметр $b$ , в вольтах на 1 электрон
			в электрон- вольтах <sup>а</sup>	в вольтах	
53	I	p	2,52	8,10	9,15
54	Xe	p	2,40 <sup>б</sup>	7,76 <sup>б</sup>	—
86	Rn	p	2,12 <sup>б</sup>	6,92 <sup>б</sup>	—

<sup>а</sup> Значения параметра  $a$  пересчитаны в электронвольты для удобства сравнения с данными табл. 4.4. <sup>б</sup> По [36]. <sup>в</sup> Указан вклад орбитали: 23% для  $s$ -орбитали N в NH<sub>3</sub>, 20% для  $s$ -орбитали O в H<sub>2</sub>O и 30%  $s$ -орбитали Sn в SnX<sub>2</sub>. <sup>г</sup> По [40].

( $\delta = 0$ ) значение  $\chi$  равно значению  $a$ . В выражении (4.13) для заряженных атомов появляется слагаемое  $b\delta$ , влияние заряда на электроотрицательность становится весьма значительным; например, атом иода при  $\delta = +0,4$  будет иметь то же значение  $\chi$ , что и нейтральный атом фтора. Основная трудность в методе Малликена — Джаффе — это расчетная оценка величин  $I_{вал}$  и  $A_{вал}$ , экспериментальное определение которых невозможно. Описание методики этих расчетов выходит за рамки книги, однако следует еще раз подчеркнуть, что  $I_{вал}$  и  $A_{вал}$  не совпадают по значениям с энергией ионизации  $I_1$  и сродством к электрону  $A_e$  для свободных атомов.

Уточним физический смысл параметров  $a$  и  $b$  (их значения приведены в табл. 4.5). Электроотрицательность нейтрального атома передается только значением  $a$  (в единицах электрического потенциала — вольтах). Значения  $a$ , пересчитанные на

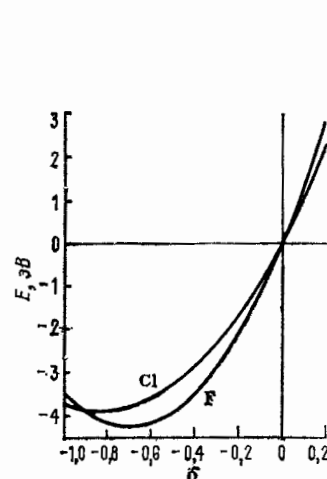


Рис. 4.31. Зависимость энергии атома  $E$  от его заряда  $\delta$  для фтора и хлора

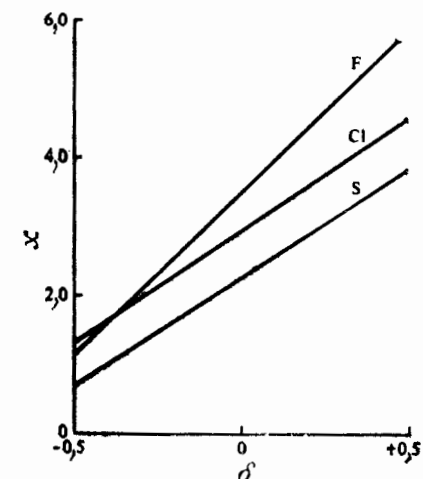


Рис. 4.32. Зависимость электроотрицательности серы, хлора и фтора от заряда на их атомах в молекулах



энергетическую шкалу, сопоставимы со значениями электроотрицательности по Полингу, Сандерсону и Оллреду—Рохову (ср. данные табл. 4.4 и 4.5). Параметр  $b$  можно назвать коэффициентом заряда, он отражает ход изменения электроотрицательности при появлении заряда на атоме. Для больших, легко поляризуемых атомов характерны малые значения  $b$ , а для небольших, неполяризуемых атомов — большие значения  $b$ . При появлении зарядов на атомах первого типа электроотрицательность меняется мало, а для атомов второго типа — в значительной мере.

Коэффициент заряда  $b$  является обратной величиной зарядной емкости атома. Небольшой атом с высоким значением  $b$  обладает ограниченной способностью к смещению электронной плотности, пока значение  $\chi$  значительно не изменится. Примером такого атома является фтор. Нейтральный атом F ( $\delta = 0$  на рис. 4.31) имеет большое значение  $\chi$  и быстро (крутой наклон кривой) «насыщается» электронной плотностью уже при  $\delta = -0,4$ . Далее (при  $\delta$  от  $-0,4$  до  $-0,6$ ) способность к смещению плотности снижается, а при  $\delta < -0,7$  она почти равна нулю (до значения  $\delta = -1$ ). Этим объясняется аномальность сродства к электрону для атома фтора (см. разд. 2.5). Зарядная емкость атома, по-видимому, обуславливает многие наблюдаемые отклонения в основности химических соединений [51], дипольных моментах и других свойствах веществ [52].

Выше было показано, что одно значение  $\chi$ , например для углерода, нельзя использовать, чтобы охарактеризовать и метильную ( $\text{CH}_3$ ), и трифторметильную ( $\text{CF}_3$ ) группы. Фактиче-

Таблица 4.6. Электроотрицательность некоторых групп атомов  $\chi_{\text{гр}}$

Группа атомов	Экспериментальные значения $\chi_{\text{гр}}^{\text{а}}$	Расчетные значения			
		$\chi_{\text{C}}^{[57] \text{ б}}$	$\chi_{\text{гр}}^{\text{б}}$	$a$ [55] <sup>в</sup>	[55] <sup>в</sup>
$\text{CH}_3$	2,3 (2,34; 2,63)	2,28	2,30	7,45	4,64
$\text{C}_2\text{H}_5$	—	2,29	2,32	7,52	3,78
$\text{CF}_3$	3,35	3,55	3,32	10,50	5,32
$\text{CCl}_3$	3,0 (2,76; 3,03)	2,83	3,19	10,12	4,33
$\text{CBr}_3$	—(2,65)	2,59	3,10	9,87	3,96
$\text{CI}_3$	—	2,51	2,96	9,43	3,77
$\text{NH}_2$	—(1,7; 2,99; 3,40)	2,50	2,78	8,92	5,92
$\text{NF}_2$	—	3,62	3,78	11,89	6,77
$\text{NMe}_2$	—	2,37	2,61	8,50	3,79
$\text{OH}$	—(2,3; 3,51; 3,6; 3,89)	2,86	3,42	10,80	8,86
$\text{CN}$	3,3 (3,11; 3,17; 3,22; 3,27)	4,17	3,76	11,83	6,47
$\text{COOH}$	2,85 (2,84; 2,88; 2,97; 3,50)	—	3,36	10,62	5,43
$\text{NO}_2$	3,4 (3,2; 3,45; 3,92)	—	4,32	13,51	6,93
$\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	—	—	3,50	10,05	4,68
$\text{C}_6\text{H}_5$	3,0 (3,01; 3,13; 3,18)	2,50	2,58	8,31	3,60

<sup>а</sup> Приведены «лучшее» значение по [56] и другие значения (в скобках) по [49,54]; значения выражены аналогично шкале Полинга. <sup>б</sup> По шкале Полинга. <sup>в</sup> Приблизительно отвечают параметрам  $a$  и  $b$  по шкале Малликена—Джаффе.

ски электроотрицательность этих групп может передаваться разными значениями  $\chi_{\text{с}}$  в них. Для оценки значений  $\chi$  для групп атомов предложены различные методы. Химики-органики пользуются кинетическими данными [53]; химики-неорганики чаще применяют другие физические методы [49, 54—56]. Экспериментальные и рассчитанные (на основе  $\chi$  атомов) значения  $\chi$  некоторых групп приведены в табл. 4.6.

Отметим, что группы атомов имеют много меньшие значения параметра  $b$ , чем соответствующие элементы. Это означает, что способность групп отдавать или принимать заряд выражена значительно сильнее, чем об этом можно судить по значениям параметра  $a$  для соответствующих элементов. Например, группа  $\text{CH}_3$  имеет электроотрицательность 2,30, а не 2,48, как углерод. Поэтому ее считают лучшим донором электронов.

#### 4.8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Лучший метод оценки зарядов (относительного смещения электронной плотности) атомов в молекулах — это решение волнового уравнения для молекулы. Такие расчеты возможно провести для молекул с малым числом атомов, но для многоатомных молекул решение уравнения Шрёдингера сопряжено с непреодолимыми математическими трудностями. Некоторые химики проводят такие расчеты (с различными допущениями), однако достоверность получаемых результатов вызывает серьезные сомнения [58—60].

Предложено много полуэмпирических методов оценки зарядов, основанных на концепции электроотрицательности. Лучшим из них является метод Сандерсона [26, 33, 46, 47, 61]. При формировании химической связи электронная плотность между атомами А и В смещается до тех пор, пока значения  $\chi$  для обоих атомов не станут одинаковыми. В первый момент атом с большим значением  $\chi$  сильнее притягивает электроны (рис. 4.33, а и б; ср. наклон пунктирных линий для  $\chi_{\text{В}^0}$  и  $\chi_{\text{А}^0}$ ). Далее атом А приобретает положительный заряд,  $\text{A}^{\delta+}$ , и атом В — отрицательный,  $\text{B}^{\delta-}$ . Если соответствующие ветви кривых для атомов А и В соединить одной касательной, то получим общее значение  $\chi$  для  $\text{A}^{\delta+}$  и  $\text{B}^{\delta-}$  в связи А—В (рис. 4.33, в). Устанавливается как бы состояние равновесия в распределении электронной плотности, и перенос заряда прекращается:

$$\chi_{\text{А}} = a_{\text{А}} + b_{\text{А}}\delta_{\text{А}} = \chi_{\text{В}} = a_{\text{В}} - b_{\text{В}}\delta_{\text{А}},$$

$$\text{откуда } \delta_{\text{А}} = (a_{\text{В}} - a_{\text{А}})/(b_{\text{А}} + b_{\text{В}}). \quad (4.14)$$

Так, эффективные заряды на атомах Н и Сl в молекуле HCl, оцененные по выражению (4.14) с применением значений  $a$  и  $b$ , взятых из табл. 4.5 ( $a_{\text{Н}} = 7,17$ ;  $b_{\text{Н}} = 12,85$ ;  $a_{\text{Сl}} = 9,38$ ;

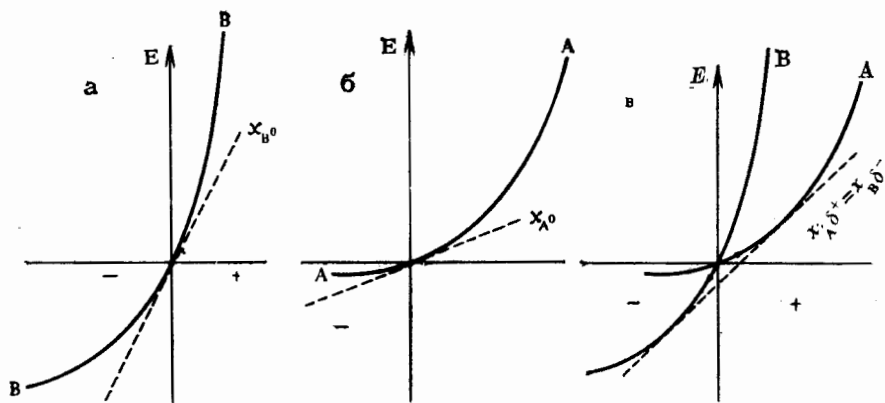


Рис. 4.33. Электроотрицательность нейтрального атома В (более электроотрицательный элемент, чем А) (а), нейтрального атома А (б) и заряженных атомов  $A^{\delta+}$  и  $B^{\delta-}$  в связи А—В (в)

$b_{Cl} = 11,30$ ), равны

$$\delta_H = \frac{9,38 - 7,17}{11,30 + 12,85} = +0,09; \quad H^{+0,09} \text{ и } Cl^{-0,09}.$$

Полученное распределение зарядов несколько ниже, чем рассчитанное из дипольных моментов (см. ниже). Подобное расхождение наблюдается всегда, поскольку выражение (4.14) учитывает только энергию перераспределения заряда, но не учитывает обменную энергию, энергию притяжения к другим молекулам и др. Учет этих факторов позволяет улучшить расчет эффективных зарядов на атомах [58—60, 62—65].

Качественное распределение зарядов на атомах в молекулах (т. е. степень ионности связей) можно непосредственно предсказать по значениям электроотрицательности элементов. Количественное значение  $\delta$  на атомах в молекуле можно получить с помощью метода дифракции рентгеновых лучей, или метода рентгеноструктурного анализа (пример см. на рис. 3.10). Ограничением применения этого метода является симметрия кристаллов. Многие другие физико-химические свойства зависят от электронной плотности (методы определения этих свойств рассмотрены ниже), однако они обуславливаются и многими другими факторами, и, следовательно, определение зарядов на атомах в молекулах является либо полуколичественным, либо вообще качественным.

**Дипольные моменты.** В некоторых методах определения эффективных зарядов на атомах используется корреляция между дипольным моментом молекулы и разностью электроотрицательностей элементов [1, 66]. Так, для расчета зарядов на атомах в галогеноводородах было предложено выражение [67]

$$P = 16 (\Delta\chi) + 3,5 (\Delta\chi)^2, \quad (4.15)$$

где  $P$  — степень ионности связи (в %);  $\Delta\chi$  — разность электроотрицательностей элементов.

Для HCl, например, дипольный момент равен  $\mu = 3,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (или 1,03 Д), длина связи  $r = 127$  пм, откуда  $q = \mu/r = 0,17$  (от элементарного электрического заряда); распределение зарядов непосредственно выводится из значения  $q$  (одна связь H—Cl):  $\delta_H = +0,17$  и  $\delta_{Cl} = -0,17$ . Однако эти значения могут служить лишь своеобразными реперными точками, но они не отвечают действительному распределению зарядов в молекулярном диполе, ибо не учитывают различия в размерах атомов и расположения в пространстве неподеленных пар электронов хлора. Точные расчеты показывают, что значение  $\mu$  может находиться в интервале от  $3 \cdot 10^{-30}$  до  $6 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Приведем пример учета неподеленной пары электронов в результирующем значении  $\mu$  [3, 4]. Молекулы  $NH_3$  и  $NF_3$  отвечают тетраэдрической геометрии с учетом неподеленной пары электронов атома N ( $sp^3$ -гибридизация, незавершенный тетраэдр); углы между связями равны:  $\angle HNH$  106,75° и  $\angle FNF$  102,5°. Используя принятые значения электроотрицательности ( $\chi_N = 3,0$ ;  $\chi_H = 2,2$ ;  $\chi_F = 4,0$ ), можно рассчитать степень ионности связей N—H (~15%) и N—F (~19%). Длина связи N—H составляет 101 пм, откуда расчетное значение  $\mu = \approx 5,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м что близко к экспериментальному значению  $\mu = 5,0 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Длина связи N—F составляет 137 пм, откуда предсказываемое значение  $\mu = 1,03 \cdot 10^{-29}$  Кл·м, а экспериментально найденное значение намного меньше ( $\mu = 7 \cdot 10^{-31}$  Кл·м). Очевидно, что во втором случае (для  $NF_3$ ) пренебрежение моментом неподеленной пары приводит к неверному предсказанию значения дипольного момента. При более точном его предсказании (рис. 4.34) следует учитывать направление дипольного момента

Таблица 4.7. Дипольные моменты некоторых связей  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$  [68, 69]

Связь	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м	$\mu$ , Д	Связь	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м	$\mu$ , Д
H—C	1,3	0,4	P—Cl	2,70	0,81
H—N	4,44	1,33	As—F	6,77	2,03
N—O	5,04	1,51	S—Cl	2,0	0,7
H—P	1,2	0,36	C=N	3,0	0,9
H—S	2,3	0,68	C=O	7,7	2,3
C—N	0,73	0,22	C=S	6,7	2,0
C—O	2,5	0,74	P=O	9,0	2,7
C—S	3,0	0,9	P=S	10,3	3,1
C—Se	2,0	0,7	P=Se	10,7	3,2
C—F	4,64	1,39	As=O	14,0	4,2
C—Cl	4,90	1,47	Sb=S	15,0	4,5
C—Br	4,74	1,42	S=O	10,0	3,0
C—I	4,17	1,25	Se=O	10,3	3,1
Si—H	3,3	1,0	Te=O	7,7	2,3
Si—C	2,0 [70]	0,6 [70]	C≡N	11,8	3,5
Si—N	5,17	1,55	N≡C	10,0	3,0
Ce—Br	7,0	2,1	N→B	8,51	2,55
Sn—Cl	10,0	3,0	N→O	14,3	4,3
Pb—I	11,0	3,3	P→B	14,7	4,4
Hg—Br	11,8	3,5	O→B	12,0	3,6
N—F	0,57	0,17	S→B	12,7	3,8

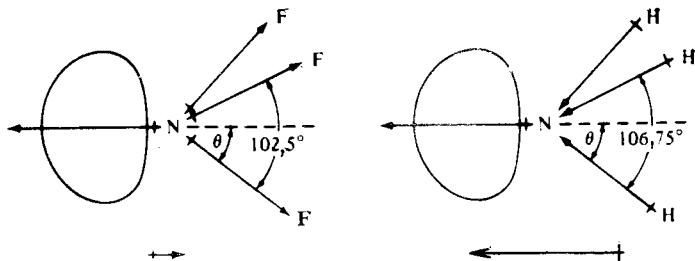


Рис. 4.34. Дипольные моменты связей и дипольные моменты молекул  $\text{NF}_3$  и  $\text{NH}_3$

неподеленной пары. Значения  $\mu$  для некоторых ковалентных связей указаны в табл. 4.7.

**Ядерный квадрупольный резонанс.** Метод ядерного квадрупольного резонанса позволяет определить константу ядерного квадрупольного взаимодействия, являющуюся мерой асимметрии электрического поля вблизи атомного ядра (теория метода изложена в [71—74]). При чисто ионной связи электрическое поле сферически симметрично вокруг ядра данного иона, например  $\text{Cl}^-$ . В этом случае считают, что у свободного иона  $\text{Cl}^-$  квадрупольное взаимодействие отсутствует и константа равна нулю. При малой степени ковалентности связи возникает квадрупольное взаимодействие, количественно передаваемое небольшими значениями константы. При значительном увеличении степени ковалентности возрастает асимметричность градиента электрического поля вокруг ядра атома хлора (табл. 4.8). Константа монотонно изменяется при переходе от почти ионного соединения  $\text{LiCl}$  до чисто ковалентного  $\text{Cl}_2$  и далее к соединению  $\text{ClF}$ , в котором заряд на атоме хлора становится положительным.

Таблица 4.8. Константы ядерного квадрупольного взаимодействия для ядра  $^{35}\text{Cl}$  в различных соединениях

Соединение	Константа $a$ , МГц	Соединение	Константа $a$ , МГц
Ион $\text{Cl}^-$	0,00	$\text{CHCl}_3$	-76,70
$\text{LiCl}$	-6,14	$\text{CCl}_4$	-81,2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	-62,13	$\text{OCl}$	-82,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	-64,13	$\text{BrCl}$	-103,6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	-65,78	$\text{Cl}_2$	-108,95
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-68,06	$\text{ClF}$	-146,0
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-71,98		

<sup>a</sup> Все значения относятся к молекулам в газовой фазе, кроме твердого  $\text{Cl}_2$ . Разность между значениями для газовой и твердой фаз составляет менее 5%.

Степень ионности — не единственный параметр, определяющий константу ядерного квадрупольного взаимодействия (обозначается  $eQq^*$ ). Градиент электрического поля зависит также от типа орбитали, участвующей в образовании связи. Например, сферическая  $s$ -орбиталь на него почти совсем не влияет, а несферическая  $p$ -орбиталь оказывает сильное влияние. В целом вклад  $s$ -орбитали понижает ядерное квадрупольное взаимодействие. Уравнение, связываю-

\* Константа  $eQq$  включает заряд электрона  $e$ , ядерный квадрупольный момент  $Q$  и градиент электрического поля  $q$ , или вторую производную потенциала по расстоянию  $\partial^2 V / \partial x^2$ .

щее эти два параметра с константой  $eQq$ , имеет следующий вид (для соединений  $\text{XCl}$  с отрицательным зарядом на атоме  $\text{Cl}$ ):

$$eQq_{\text{X-Cl}} = (1 - S)(1 - i)(eQq_{\text{Cl}_2}), \quad (4.16)$$

где  $S$  — вклад  $s$ -орбитали;  $i$  — степень ионности.

Выражение (4.16) несколько упрощено, в нем не учитывается участие  $d$ -орбиталей и предполагается отсутствие  $\pi$ -связывания. Для соединений типа  $\text{XCl}$  трудно оценить вклад  $s$ -орбитали, поэтому данные табл. 4.8 лишь качественно передают степень ионности связей.

**Ядерный гамма-резонанс.** Эффект ядерного гамма-резонанса (эффект Мёссбауэра) заключается в резонансном испускании и поглощении фотонов ( $\gamma$ -квантов) ядрами атомов в твердых телах [75—78]. Частота  $\gamma$ -излучения будет определяться разностью энергий атомных ядер в двух состояниях — до и после испускания (или поглощения). Фотон, испускаемый одним атомом, поглощается соседним, который затем испускает вторичный фотон, и т. д. Поскольку  $\gamma$ -излучение приходится на высокоэнергетическую область спектра, большая часть переносимой фотоном энергии тратится на отскок (а остатка энергии будет недостаточно для возбуждения соседнего атома), если атомы жестко не закреплены. Поэтому в мёссбауэровской спектроскопии применяются твердые образцы и обычно при низких температурах, так как при этих условиях атомы прочно удерживаются на своих местах. Имеется два способа наблюдения эффекта Мёссбауэра — либо измерение резонансной частоты при поглощении  $\gamma$ -излучения, либо измерение интенсивности испускаемого излучения.

Ядерные энергетические уровни, ответственные за  $\gamma$ -излучение, всегда в некоторой степени возмущены и немного уширены из-за присутствия в атомах электронов. Поэтому мёссбауэровская спектроскопия позволяет получить информацию об электронной плотности. Если два соседних атома имеют одинаковое окружение, то происходит поглощение и последующее испускание  $\gamma$ -квантов; при различном окружении ядерный гамма-резонанс не возникает.

Количественно определить разное электронное окружение можно, если вызвать поглощение и испускание фотона посредством эффекта Доплера (увеличение или уменьшение частоты волны в зависимости от взаимного направления движущихся объектов). Если атом-излучатель и атом-поглотитель движутся навстречу друг другу во время измерения, то энергия испускаемого фотона возрастает по сравнению с энергией излучения, что и вызывает поглощение энергии фотона атомом-поглотителем с последующим испусканием вторичного фотона. Движение атомов навстречу друг другу называется изомерным сдвигом, оно измеряется в мм/с и служит мерой неэквивалентности электронного окружения этих двух атомов. Значение изомерного сдвига зависит от двух факторов — заселенности  $s$ -орбиталей (ядро возмущается в основном  $s$ -электронами) и заряда ядра. Таким образом, становится возможной корреляция (хотя бы частичная) между химическим сдвигом и электроотрицательностью, например, для комплексов фталоцианина олова(II) с двумя дополнительными аксиальными лигандами  $\text{X}^-$  (рис. 4.35). Более того, наблюдается корреляция между изомерным

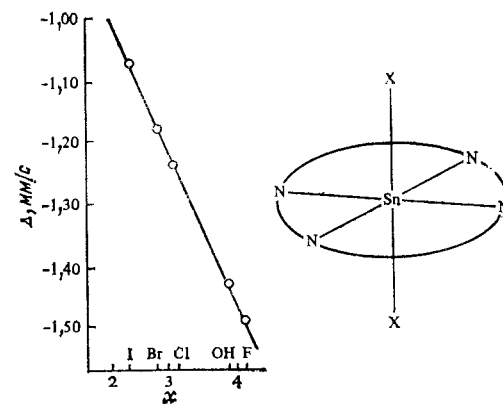


Рис. 4.35. Зависимость между изомерным сдвигом  $\Delta$  и электроотрицательностью  $\chi$  аксиальных лигандов  $\text{X}^-$  для комплексов между фталоцианином олова(II) и  $\text{X}^-$  типа 1 : 2 [79]

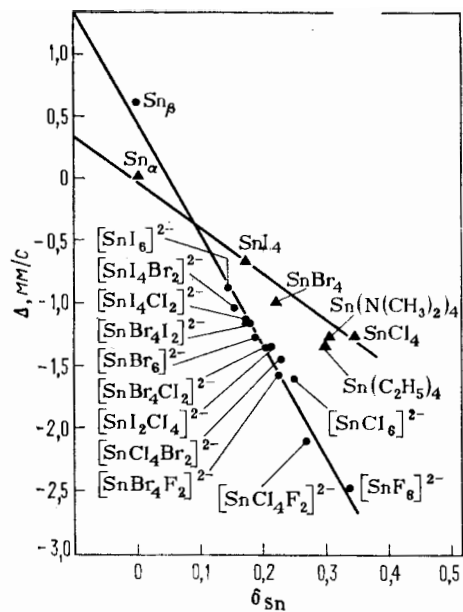


Рис. 4.36. Зависимость между изомерным сдвигом  $\Delta$  и зарядом на атоме Sn в соединениях  $SnX_4$  и  $[SnX_6]^{2-}$  [80]

сдвигом и зарядом на атоме олова, индуцированным галогенидными лигандами, для двух типов соединений,  $SnX_4$  и  $[SnX_6]^{2-}$  (рис. 4.36).

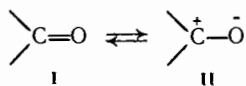
Мёссбауэровская спектроскопия не позволяет, к сожалению, считать абсолютные заряды на атомах в молекулах; на основе значений изомерных сдвигов возможно только сравнение степени ионности между несколькими соединениями сходного состава и при известном электронном распределении в одном из них.

**Ядерный магнитный резонанс.** ЯМР представляет собой избирательное взаимодействие магнитной составляющей радиочастотного поля с магнитными моментами атомных ядер, в результате чего наблюдается резонансное поглощение энергии поля. В многоатомных молекулах ядра одинаковых атомов, расположенных химически неэквивалентно, отличаются по частотам ЯМР. Это различие называется химическим сдвигом, который неодинаков для тяжелых ядер и для легких (например, протонов). Если наблюдается химический сдвиг по  $^1H$ , то явление называют протонным магнитным резонансом (ПМР).

На метод ЯМР-спектроскопии первоначально возлагались большие надежды выявить наличие корреляций между химическим сдвигом и электронным распределением на атомах. Однако такие корреляции получены не были. Это объясняется тем, что химический сдвиг определяется суммой всех магнитных полей вокруг данного ядра (а не только электронов данного атома), а также анизотропией магнитных полей атомов, разделенных в пространстве расстоянием в несколько связей [81]. Поэтому химический сдвиг не дает информации о степени ионности связей.

Второй константой, измеряемой в методе ЯМР, является константа спин-спинового взаимодействия (между ядерными спинами и спинами электронов), на которое влияет электронная плотность атомов (см. разд. 10.5). Как и для эффекта Мёссбауэра, такое влияние относится к s-орбитали, что делает выводы о степени ионности связей неоднозначными [82—86].

**Инфракрасная спектроскопия.** Обычно метод инфракрасной спектроскопии применяется для идентификации молекул по характеристическим частотам колебаний групп атомов. Чтобы колебание было активным в ИК-области спектра, оно должно включать изменение дипольного момента, поэтому двухатомные молекулы типа  $Cl_2$  и симметричные молекулы типа  $CO_2$  неактивны в ИК-области. На характеристические частоты отдельных групп оказывает влияние окружение. Например, согласно концепции резонанса карбонильная группа CO имеет две канонические формы:



Электронодонорные заместители стабилизируют форму II и увеличивают вклад одинарной связи C—O в колебательный спектр. Наоборот, электроноакцепторные заместители стабилизируют форму I и повышают вклад двойной

Таблица 4.9. Влияние электроноакцепторных заместителей на волновое число валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектрах некоторых соединений

Соединение	$\nu_{CO}$ , $cm^{-1}$
$CH_3C(O)CH_3$ (ацетон)	1738
$CF_3C(O)CH_3$ (1,1,1-трифторацетон)	1780
$CH_3C(O)Cl$ (ацетилхлорид)	1822
$CCl_2O$ (оксид-дихлорид углерода)	1827
$CH_3C(O)F$ (ацетилфторид)	1872
$CF_3C(O)F$ (трифторацетилфторид)	1901
$COF_2$ (дифторид-оксид углерода)	1928

связи C=O. Волновое число валентных колебаний карбонильной группы CO повышается по мере стабилизации с помощью заместителей при переходе от одинарной к двойной связи (табл. 4.9). На основе таких данных можно рассчитать электроотрицательность  $\chi$  групп атомов (см. табл. 4.6) и сделать заключение о влиянии типа гибридизации на  $\chi$  [87, 88].

**Рентгеноэлектронная спектроскопия.** Наиболее информативным и одновременно достаточно простым методом определения заряда на атомах в молекулах является рентгеноэлектронная спектроскопия, которую называют также электронной спектроскопией для химического анализа [89, 90]. Этот метод основан на ионизации внутренних электронов под действием рентгеновского излучения. По известной энергии ионизирующих фотонов ( $E = h\nu$ ) измеряют кинетическую энергию фотоэлектронов. Разность между этими величинами — это энергия  $E_{св}$ , которую нужно преодолеть находящемуся в атоме (связанному) электрону при фотоионизации\*:  $E_{св} = E_{h\nu} - E_k$ . Обычно химики пренебрегают учетом свойств электронов на внутренних энергетических уровнях, которые не влияют (или почти не влияют) на образование химических связей; однако химическое окружение атомов зависит от энергии удержания внутренних электронов в атоме. На рис. 4.37, а представлен спектр 1s-фотоэлектронов атомов углерода в этилтрифторацетате. Каждому из четырех атомов C отвечает свой пик в спектре; самый электроположительной группе ( $CH_3$ ) отвечает наименьшее значение  $E_{св}$ , а самой электроотрицательной ( $CF_3$ ) — наибольшее значение  $E_{св}$ . Атомы F, как электроотрицательные заместители, увеличивают положительный заряд на атоме C в группе  $CF_3$ , а следовательно, повышают эффективный ядерный заряд и энергию ионизации 1s-электрона.

На рис. 4.37, б изображен спектр 1s-фотоэлектро-

\* При расчете  $E_{св}$  вводится поправка на энергию, необходимую для удаления фотоэлектрона из твердого образца (см. ниже).

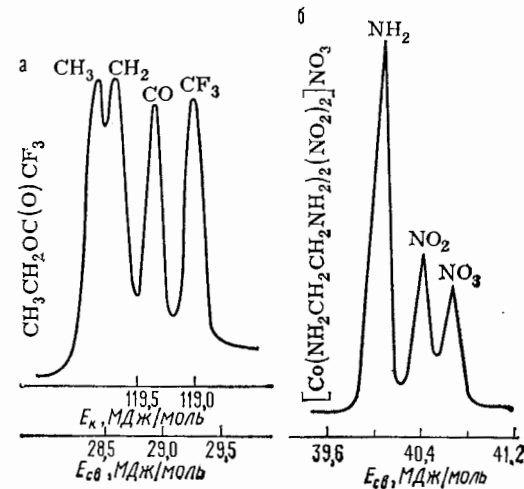


Рис. 4.37. Спектры 1s-фотоэлектронов атомов углерода в этилтрифторацетате (а) и атомов азота в нитрате транс-динитробис(этилендиамин)кобальта(III) (б) [89]

нов атомов азота в комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ , содержащем три вида атомов азота. Каждому из них отвечает свой пик в спектре; площади под кривыми пиков пропорциональны числу атомов азота каждого вида.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии получено много корреляций [91—94]. Так, в работе [95] показано хорошее соответствие  $E_{\text{св}}$  для  $1s$ -фотоэлектронов атома углерода в галогензамещенных метанах с электроотрицательностью и числом атомов галогена в молекулах. Рис. 4.38 иллюстрирует линейную зависимость между  $E_{\text{св}}$  для  $3d$ -фотоэлектронов соединений молибдена и зарядом на атоме Мо, рассчитанным по Полингу [96]. В этой же работе изучались замещенные карбонилы молибдена и было доказано сильное  $p\pi$ - $d\pi$ -взаимодействие между лигандом СО и атомом Мо. Изучение более 100 комплексов тринадцати переходных элементов позволило выявить также  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывание в них, что доказывает влияние электроотрицательности лигандов на  $E_{\text{св}}$  электронов в атоме металлов [97]. Об этом свидетельствует зависимость, представленная на рис. 4.39; величина  $\Delta E_{\text{св}}$  (разность между  $E_{\text{св}}$  для свободного атома металла и атома металла в комплексе) есть линейная функция электроотрицательности лиганда.

Значения  $E_{\text{св}}$  могут быть использованы в теоретических расчетах зарядов на атомах, например, при определении электроотрицательности по Сандерсону [98, 99]. Ионизация фотоэлектронов непосредственно связана с зарядами на атомах и не усложняется гибридизацией, что весьма повышает надежность этого метода. Конечно, существуют еще разногласия в интерпретации результатов [100, 101], но все же большинство исследователей принимает следующее уравнение для расчета  $E_{\text{св}}$ :

$$E_{\text{св}} = kq_i + \sum_{i \neq j} q_j (e^2/r_{ij}) + I, \quad (4.17)$$

где  $q_i$  — искомый заряд на атоме; второе слагаемое — суммарная сила взаимодействий по Маделунгу искомого заряда с окружающими его зарядами  $q_j$  в радиусе  $r_{ij}$ ;  $k, I$  — эмпирические константы [99, 102—104]. В работах [97, 105] показано, что вторым слагаемым выражения (4.17) можно пренебречь при расчетах  $E_{\text{св}}$  для больших по размерам молекул и ионов.

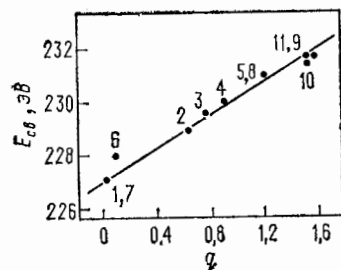
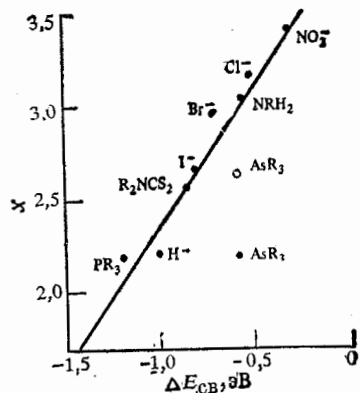


Рис. 4.38. Зависимость между энергией  $E_{\text{св}}$  для  $3d$ -фотоэлектронов и рассчитанным зарядом на атоме молибдена ( $q$ ) в различных веществах [96]: 1—Мо; 2— $\text{MoCl}_5$ ; 3— $\text{MoCl}_4$ ; 4— $\text{MoCl}_3$ ; 5— $\text{MoO}_2$ ; 6— $\text{MoS}_2$ ; 7— $\text{MoSe}_2$ ; 8— $[\text{Mo}(\text{acac})_3]\text{O}_2$ ; 9— $\text{MoO}_3$ ; 10— $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 11— $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Рис. 4.39. Зависимость между  $\Delta E_{\text{св}}$  и электроотрицательностью лигандов по Полингу [97].

Для лигандов  $\text{AsR}_3$  (темный кружок) наблюдается сильное отклонение от корреляционной прямой. При использовании значения  $\chi_{\text{As}}$  по шкале Сандерсона (светлый кружок) корреляция улучшается



**Рентгеноструктурный анализ.** Этот метод обычно используют для определения структуры кристаллов. Поскольку дифракция рентгеновых лучей на атомах происходит благодаря их электронной оболочке, можно одновременно получить и некоторую информацию о распределении электронной плотности.

При обсуждении результатов следует иметь в виду, что большинство электронов, обеспечивающих рассеяние, являются не валентными, а внутренними. Тщательные измерения дифракции рентгеновых лучей позволяют получить однозначные данные по электронной плотности; именно этим методом получены значения эффективных ионных радиусов (см. табл. 3.4).

В работе [106] получены интересные выводы по распределению зарядов в молекулярных кристаллах разнообразного состава. 1) Эффективные заряды на атомах в  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (минерал кернит), комплексах никеля и солях глицилглицина не превышают одного элементарного заряда (заряда электрона). 2) Заряд на атомах кислорода отрицательный и равен 0,2—0,5; атомы углерода карбоксильных и карбонильных групп заряжены положительно, а атомы углерода алканов, алкенов и алкинов — отрицательно, атомы бора несут положительный заряд в керните (+0,4) и в боразине  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$  (+0,8). 3) Заряды на атомах вероятнее всего коррелируются с электроотрицательностью соответствующих элементов, а не с числом связей; так, одинаковы заряды на атомах бора в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации, а также на мостиковых атомах кислорода и на атомах кислорода групп ОН (в керните).

По данным рентгеноструктурного анализа показана возможность расчета дипольных моментов молекул, хорошо согласующихся с теоретическими и экспериментальными значениями [106]. Тщательные измерения данным методом электронной плотности в комплексах переходных элементов позволили подтвердить предсказания теории связи [107].

Подробное описание техники и методики физико-химических методов исследования дано в книге [108].

## Контрольные вопросы

- Составьте графические и электронные модели Льюиса  $\text{CS}_2$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ .
- Покажите, что не существует несоответствия в знаках волновых функций в  $\pi$ -системе для  $(\text{PCl}_2)_4\text{N}_4$  в отличие от  $\pi$ -системы для  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$  (см. разд. 4.2).
- Составьте энергетические диаграммы МО и электронные формулы частиц а)  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^-$ , б)  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ . Определите порядок связи в этих частицах, относительную длину и энергию связи ( $\text{N}-\text{O}$  или  $\text{O}-\text{O}$ ). Укажите, будут ли эти частицы диамагнитными или парамагнитными.
- Составьте возможные канонические формы для молекул  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  в соответствии с правилами, изложенными в разд. 4.4.
- Какой из катионов в каждой паре оказывает большее поляризующее действие:  $\text{K}^+$  и  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ? Почему?
- Объясните, почему ионы галогенов  $\text{X}^+$  неизвестны, а ионы  $\text{X}_2^+$ ,  $\text{X}_3^+$  и  $\text{X}_5^+$  существуют. Для какого из галогенов наиболее характерны такие многоатомные катионы?
- Оцените электроотрицательность водорода по его энергии ионизации и сродству к электрону (разд. 4.7).
- Предскажите, какая из молекул  $\text{NX}_3$  ( $\text{X}$  — водород, галогены) будет наиболее устойчивой.
- Дипольный момент молекулы метилсилана равен  $2,4 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Углерод более электроотрицателен, чем кремний, однако вектор дипольного момента молекулы направлен от метильной группы к сильной. Подтвердите этот результат с помощью данных табл. 4.7 и на основе примера, показанного на рис. 4.34.
- Объясните, почему вектор дипольного момента молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$  имеет направление от атома Cl к атому H.

4.11. Предскажите направление вектора дипольного момента в молекулах: а)  $\text{H}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{PH}_3$  (валентный угол  $\approx 90^\circ$ ); б)  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NF}_2-\text{NF}_2$ : *цис*- и *транс*-  $\text{FN}=\text{NF}$ ,  $\text{C}(\text{H})\text{Br}(\text{Cl})\text{F}$ .

4.12. Энергии разрыва связи  $\text{N}-\text{Cl}$  в соединениях  $\text{Cl}_3\text{N}$  и  $(\text{NO})\text{Cl}$  равны соответственно 375 и 158 кДж/моль. Предложите возможное объяснение столь резкого различия этих значений.

4.13. Одинаковой или разной будет электроотрицательность серы в молекулах с гибридизацией атомных орбиталей  $sp^3$  и  $sp^3d^2$ ?

## 5. ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

В предыдущих разд. 3 и 4 простые модели химической связи — электростатическая для ионных соединений и ковалентная для молекулярных соединений — применялись для объяснения физических и химических свойств соединений. В этом разделе рассмотрена связь между структурой и свойствами твердых веществ, как ионных, так и ковалентных. Кристаллические вещества с преимущественно ионными связями, например оксид магния, имеющий структуру  $\text{NaCl}$ , и кристаллические вещества с чисто ковалентными связями, например алмаз с  $sp^3$ -гибридизацией каждого атома углерода (рис. 5.1), оказываются похожими по своим физическим свойствам. Эти кристаллические вещества — плотные, механически прочные, не проводят электрический ток, имеют весьма высокие температуры плавления (для  $\text{MgO}$  2852 °С, для алмаза 3550 °С) и не растворимы в большинстве растворителей. Заметное различие между твердыми веществами этих двух типов состоит в том, что ионные соединения могут растворяться в жидкостях с высокой диэлектрической проницаемостью, например в воде, а полученные растворы, как и расплавы ионных соединений, проводят электрический ток, что не присуще самим твердым веществам с ионной структурой.

### 5.1. ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предсказание кристаллической структуры на основе соотношения ионных радиусов часто сопряжено со значительными трудностями из-за чисто геометрического подхода к этой проблеме. Если же использовать и химические факторы, такие, как учет степени ковалентности связей, надежность предсказаний может резко возрасти. Рассмотрим два примера установления структуры ионных соединений.

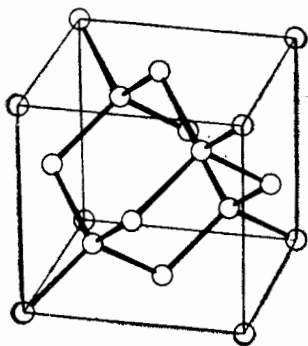


Рис. 5.1. Элементарная ячейка кристаллической структуры алмаза — полиморфной модификации углерода [1]

На график наносят точки, отвечающие определенному соединению  $\text{AB}$  с известной структурой: по оси абсцисс — радиус иона элемента  $\text{A}$ , по оси ординат — радиус иона элемента  $\text{B}$ . Оказывается, что точки для соединений с одной и той же структурой группируются примерно на одном поле графика. Такие графики носят название карт структурных полей. На рис. 5.2 представлена такая карта для соединений  $\text{A}_2\text{BX}_4$  ( $\text{A}$  — металл,  $\text{B}$  — металл или неметалл,  $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{F}$ ). В первом приближении можно считать, что оксид- или фторид-ионы образуют плотноупакованную решетку, вид (а часто и искажение) которой будет определяться ионами элементов  $\text{A}$  и  $\text{B}$ . Например, минералы  $\text{A}_2\text{BO}_4$  со структурой шпинели  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  группируются в поле выше и правее 60 пм (т. е.  $r_A = r_B = 60$  пм), а минералы со структурой оливина  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_2\text{SiO}_4$  — в поле с  $r_A > 60$  пм (чаще  $\approx 80$  пм и больше) и  $r_B < 60$  пм (чаще  $\approx 40$  пм).

Такие карты позволяют достаточно надежно и точно предсказывать структуру; большинство исключений наблюдается на границах полей [2]. Так, новое соединение состава  $\text{A}_2\text{BX}_4$  с  $r_A = 90$  пм и  $r_B = 30$  пм вероятнее всего будет обладать структурой оливина, хотя следует учесть и возможность его кристаллизации в структуре тенардита (но не арканита или шпинели)

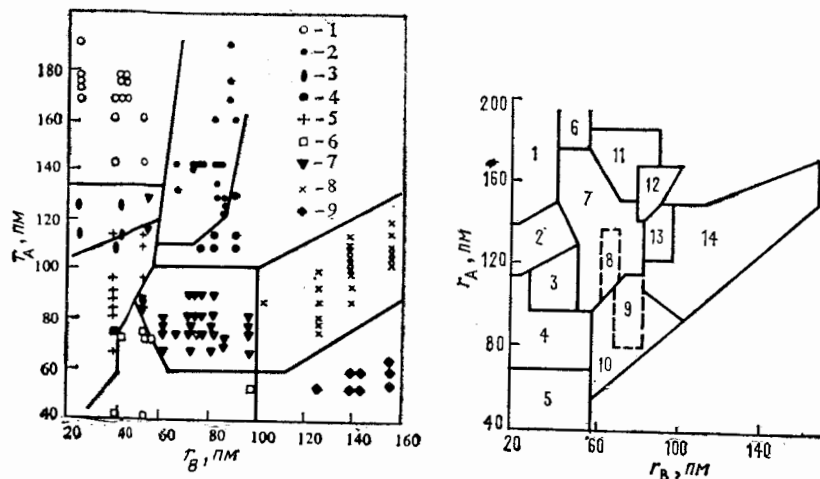


Рис. 5.2. Карта структурных полей для соединений  $\text{A}_2\text{BX}_4$  [2]: 1 — структура арканита  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ ; 2 — структура  $\text{K}_2\text{NiF}_6$ ; 3 — структура тенардита  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ; 4 — структура  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ ; 5 — структура оливина  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_2\text{SiO}_4$ ; 6 — структура фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ; 7 — структура шпинели  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ; 8 — структура  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ; 9 — структура  $\text{Al}_2\text{BaO}_4$  (обращенного тримита)

Рис. 5.3. Карта структурных полей для соединений  $\text{ABX}_4$  [2]: 1 — структура барита  $\text{BaSO}_4$ ; 2 — структура монацита  $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$ ; 3 — структура циркона  $\text{ZrSiO}_4$ ; 4 — структура  $\text{CrVO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$ ; 5 — различные структуры  $\text{SiO}_2$  (формально  $\text{SiSiO}_4$ ); 6 — структура  $\text{CsReO}_4$ ; 7 — структура шеелита  $\text{CaWO}_4$ ; 8 — структура фергусонита  $\text{Y}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$ ; 9 — структура вольфрамита  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ ; 10 — структура рутила  $\beta\text{-TiO}_2$  (тетр.); 11 — структура  $\text{TiAlF}_4$ ; 12 — структура  $\text{BaZnF}_4$ ; 13 — структура  $\text{CaUO}_4$ ; 14 — структура флюорита  $\text{CaF}_2$  (формально  $\text{CaCaF}_4$ )



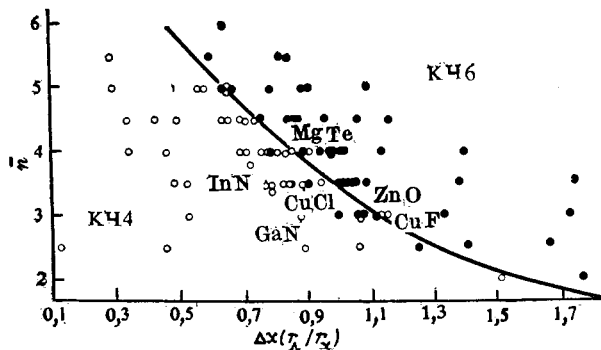


Рис. 5.4. Зависимость полусуммы главных квантовых чисел валентных уровней (номеров периодов) элементов А и Х ( $\bar{n}$ ) от произведения разности их электроотрицательности и отношения ионных радиусов  $\Delta\chi(r_A/r_X)$  [3]

Второй пример карты структурных полей представлен на рис. 5.3 для соединений  $ABX_4$ . Она более информативная и учитывает изменение степени окисления элемента А от I до IV и элемента В от II до VI. Конечно, при обработке данных для большого числа соединений несколько ухудшаются точность и однозначность результатов предсказаний, но зато установление структуры проводится на основе таких простых параметров, как относительные размеры ионов.

Если требуется повысить точность предсказания структур, то необходимо создать различные полуэмпирические модели, в которых приняты во внимание и другие параметры, например изменение ковалентности связи при переходе КЧ от 6 к 4. Поэтому можно ввести поправку на увеличение степени ковалентности с учетом двух факторов: а) малое различие в электроотрицательности элементов А и В и б) большая прочность связей, образуемых атомами более легких элементов (см. разд. 8.4). Объединив эти два фактора, Пирсон предложил способ определения КЧ для бинарных соединений АХ, основанный на графической зависимости полусуммы главных квантовых чисел валентных уровней элементов А и Х ( $\bar{n}$ ), определяющей размеры атомов, от произведения разности электроотрицательности элементов А и Х ( $\Delta\chi$ ) на отношение ионных радиусов  $r_A/r_X$ . Соединения с КЧ 4 и 6 занимают разные структурные поля на графике (рис. 5.4) [4]. При всей их простоте подобные графики позволяют с достаточной точностью устанавливать структуры ионных кристаллов [5].

## 5.2. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Выше рассматривались кристаллы, которые можно назвать совершенными. Такие кристаллы характеризуются максимальным притяжением «катион — анион» и минимальным отталкиванием «катион — катион» и «анион — анион», что и является

движущей силой (энтальпийным фактором) десублимации. Однако при десублимации происходит уменьшение второй движущей силы (энтропийного фактора) вследствие перехода вещества из состояния хаотичного газа в высокоупорядоченное твердое состояние. Вклад энтальпийного фактора обычно выше из-за больших значений энергии кристаллических решеток, а энтропийный фактор всегда обуславливает наличие равновесных дефектов в кристалле при температурах выше абсолютного нуля.

Наиболее простой тип дефектов в кристаллической решетке — это *дефекты по Шоттки*, или по Шоттки — Вагнеру. Если удалить один атом из решетки металла, то образуется вакансия. Это и есть дефект по Шоттки. Дефектный ионный кристалл должен оставаться электронейтральным, и поэтому наличие вакансии, например, катионной, уравнивается вторым дефектом по Шоттки — потерей аниона при численно равных зарядах (рис. 5.5).

Другим способом компенсации вакансии является присутствие в решетке иона примеси с большим зарядом, например  $Cd^{2+}$  вместо  $Ag^+$  в кристалле хлорида серебра, легированного небольшим количеством хлорида кадмия(II). Ионы  $Cd^{2+}$  легко занимают узлы решетки вместо  $Ag^+$  (ср. их ионные радиусы в табл. 3.4), но при этом некоторое число узлов, равное числу включенных ионов  $Cd^{2+}$ , остаются вакантными (рис. 5.6).

С компенсацией вакансий близко связано явление «регулирования валентности». Оно состоит в том, что ионный кристалл, содержащий катионы переходного элемента, легируют меньшим по значению заряда катионом другого элемента в устойчивой степени окисления, чем определяют появление в решетке катионов переходного элемента с более высокой степенью окисления. Например, рис. 5.7 иллюстрирует «регулирование валентности» в кристалле NiO. Стехиометрический оксид никеля(II), окрашенный подобно катионам  $Ni^{2+}$  в водном растворе

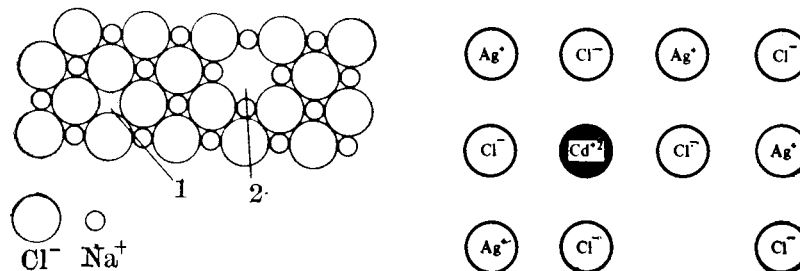


Рис. 5.5. Дефект по Шоттки в ионном кристалле NaCl:

1 — катионная вакансия (отсутствует  $Na^+$ ); 2 — анионная вакансия (отсутствует  $Cl^-$ )

Рис. 5.6. Дефект по Шоттки (катионная вакансия) в решетке  $AgCl$  при включении катиона с большим зарядом ( $Cd^{2+}$ ) [6]

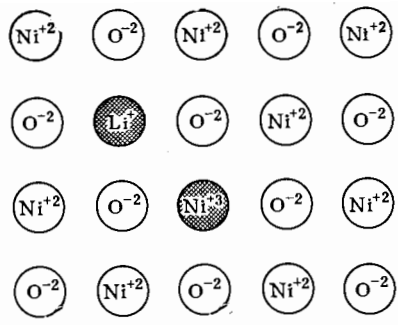


Рис. 5.7. «Регулирование валентности» (переход  $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ ) в NiO легированием катионами  $Li^+$  [6]

в светло-зеленый цвет, легируется оксидом лития  $Li_2O$ ; при этом для соблюдения электронейтральности кристалла часть катионов  $Ni^{2+}$  переходит в катионы  $Ni^{3+}$ . Свойства такого продукта меняются: он становится серо-черным и из диэлектрика (каким

являлся бы идеальный ионный кристалл) превращается в полупроводник [6, 7].

Подобные явления наблюдаются при образовании нестехиометрических соединений. Например, состав реального сульфида меди(I)  $Cu_2S$  не соответствует точному отношению  $Cu:S = 2:1$ , а отсутствие некоторого числа ионов  $Cu^+$  компенсируется по заряду наличием меньшего числа ионов  $Cu^{2+}$ . Поскольку ионы  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  устойчивы, образуется кристалл состава от почти идеального до  $Cu_{1,77}S$ .

Дефект решетки может возникать и тогда, когда в анионном узле находится электрон, называемый в этом случае F-центром (рис. 5.8). Он появляется при легировании дефектного по Шоттки кристалла, например NaCl (см. рис. 5.5), небольшим количеством натрия. Атомы натрия ионизируются, катион  $Na^+$  занимает катионную вакансию, а электрон — анионную, и возникает F-центр. Последний обладает свойством поглощать свет в видимой области спектра, что обуславливает желтую окраску кристалла (отсюда название F-центр, от нем. *Farbe* — цвет). Образуется нестехиометрическое соединение состава  $Na_{1+\delta}Cl$  ( $\delta$  — малый избыток  $Na^+$ ), которое можно рассматривать как разбавленный твердый раствор «электрониды натрия»  $Na^+e^-$  в хлориде натрия NaCl (подобное «соединение» получа-

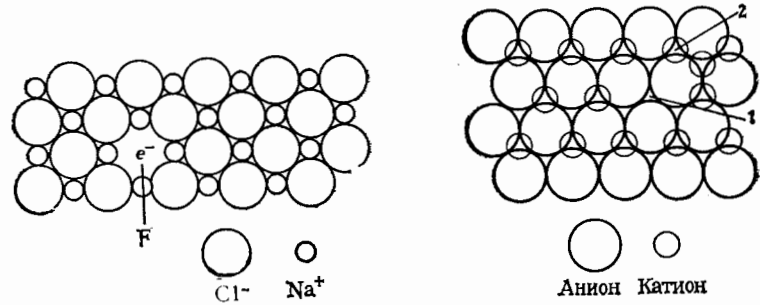


Рис. 5.8. F-центр (электрон, занимающий анионный узел) в решетке NaCl

Рис. 5.9. Катионный дефект по Френкелю в ионном кристалле; 1 — катионная вакансия; 2 — катион в междуузлии

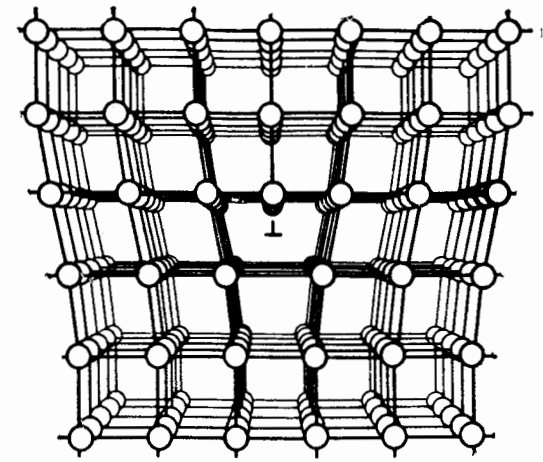


Рис. 5.10. Краевая дислокация [6]

ется и при химическом растворении натрия в жидком аммиаке, см. разд. 9.1).

Дефект решетки может возникнуть при простом перемещении иона из узла решетки в ближайшее к нему междуузлие; это так называемые *дефекты по Френкелю* (рис. 5.9) — вакансии в узлах и ионы в энергетически невыгодных позициях (в междуузлиях). Обычно из-за меньших размеров вне узла оказываются катионы, причем это могут быть как «свои» катионы, так и «чужие» (введенные при легировании кристалла) [3].

Наконец, помимо рассмотренных точечных дефектов возможны линейные, плоскостные и объемные искажения кристаллической решетки. Один из видов искажений — краевая дислокация — показан на рис. 5.10. Такие искажения маловероятны у ионных кристаллов из-за увеличения энергии отталкивания «катион — анион». Однако они имеют место в решетках металлов и оказывают сильное влияние на некоторые физические свойства, такие, как пластичность.

### 5.3. ПРОВОДИМОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Обычно ионные кристаллы обладают очень низкой проводимостью. В отличие от металлов или полупроводников они не могут иметь электронную проводимость, но в принципе должны иметь ионную проводимость. Проводимость ионных кристаллов обусловлена только наличием дефектов (см. выше).

Передвижение ионов в ионных кристаллах может осуществляться тремя способами [8]. 1) Перемещение иона из узла в вакансию. Если в решетке имеется вакансия, становится возможной миграция в нее иона с зарядом того же вида из

соседнего узла (обычно это катион). Однако этому перемещению могут препятствовать большие размеры мигрирующего иона и электростатическое взаимодействие его с окружающими ионами. 2) Перемещение межузельного иона в другое межузелье (это обычно тоже катион). Например, если катион занимает тетраэдрическую пустоту в октаэдрической решетке, то возможен переход его из одной пустоты в другую. 3) Одновременное перемещение иона из узла в межузелье, а другого межузельного иона — в освободившийся узел (вакансию).

Все сказанное иллюстрируется рис. 5.11. В ионных соединениях такая проводимость обусловлена лишь энтропийным фактором, поэтому число дефектов весьма мало и удельная электрическая проводимость низка, порядка  $10^{-6}$  См/см. Однако есть и ионные соединения, так называемые твердые электролиты, проводимость которых на несколько порядков больше. Например, для пентаоксида тетра серебра-рубидия  $RbAg_4I_5$  она равна 0,27 См/см при комнатной температуре, что сравнимо с проводимостью 35 %-ного водного раствора серной кислоты (0,8 См/см) [9, 10]. Структура  $RbAg_4I_5$  представляет собой сложную решетку, построенную из иодид-ионов и содержащую  $Rb^+$  в октаэдрических пустотах и  $Ag^+$  в тетраэдрических [11]. Из 56 тетраэдрических пустот, способных вместить ионы  $Ag^+$ , заняты лишь 16, а остальные являются катионными вакансиями. Благодаря относительно малым размерам иона  $Ag^+$  (114 пм) по сравнению с катионами рубидия (166 пм) и иодид-ионами (206 пм)  $Ag^+$  подвижен в сравнительно жесткой решетке. К тому же вакантные узлы образуют каналы, что облегчает передвижение ионов  $Ag^+$  и увеличивает проводимость кристалла.

Другой твердый электролит — это двойной оксид алюминия-натрия идеального состава  $(Na_2Al_{22})O_{34}$ , который ранее принимали за  $\beta = Al_2O_3$ , т. е. рассматривали как еще одну полиморфную модификацию оксида алюминия (помимо корунда) и называли  $\beta$ -глиноземом. Получаемые образцы этого вещества имеют нестехиометрический состав, например  $(Na_{2,58}Al_{21,81})O_{34}$ , т. е. всегда содержат избыток натрия. Структура  $\beta$ -глинозема близка к структуре шпинели  $(MgAl_2)O_4$  (рис. 5.12); связи

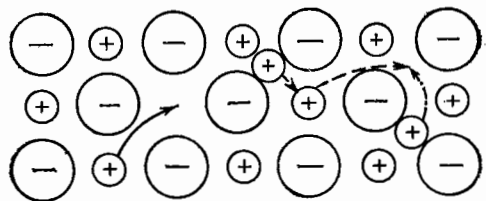


Рис. 5.11. Схема, иллюстрирующая ионную проводимость в кристаллах с дефектной структурой

→ Перемещение иона из узла в вакансию (дефект по Шоттки). - - - - -> Перемещение межузельного иона в другое межузелье (дефект по Френкелю). - - - - -> Одновременное перемещение иона из узла в межузелье и межузельного иона в появившуюся вакансию

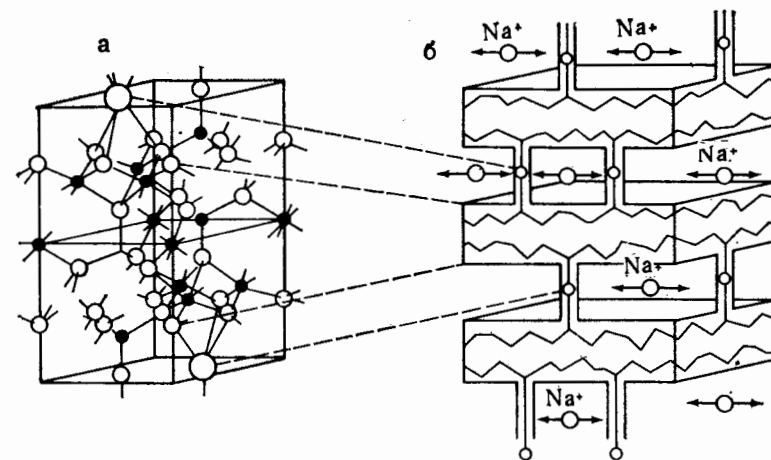


Рис. 5.12. Структура шпинели  $(MgAl_2)O_4$  (a) и  $\beta$ -глинозема (б) [7]

$Al-O-Al$  между слоями достаточно длинные и обеспечивают ионам  $Na^+$  хорошую возможность для миграции, а кристаллу — достаточно высокую проводимость,  $\approx 0,03$  См/см [7]. Проводимость другой модификации этого соединения с более длинными связями между слоями достигает 0,18 См/см [8].

Имеется достаточно много потенциальных возможностей использования твердых электролитов. Наиболее важная область их применения — гальванические элементы, состоящие из двух ячеек с весьма реакционноспособными веществами (и чем в большей степени, тем лучше), одно из которых — восстановитель, второе — окислитель. Эти ячейки разделяются диафрагмой из инертного по отношению к окислителю и восстановителю материала, который выполняет функцию электролитического проводника, оставаясь при этом электронным диэлектриком. Обычно в «сухих» элементах, свинцовых или никелевых аккумуляторах используют водные растворы электролитов. Заменяв жидкие растворы на твердые электролиты, можно создать более легкие и эффективные источники тока.

В качестве примера рассмотрим гальванический элемент с диафрагмой из  $\beta$ -глинозема (рис. 5.13). Диафрагма позволяет ионам натрия, образуемым на аноде, переходить в ячейку, заполненную расплавленной серой, где образуется раствор

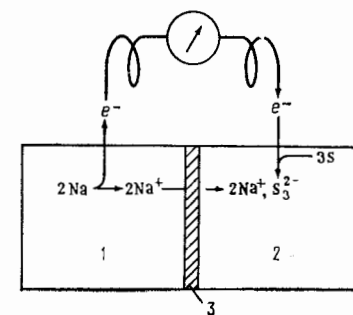
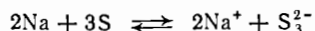


Рис. 5.13. Принципиальная схема гальванического натриево-серного элемента с  $\beta$ -глиноземом в качестве твердого электролита  
1 — Na-электрод (расплав натрия); 2 — S-электрод (расплав серы); 3 — диафрагма из  $\beta$ -глинозема

трисульфида (2—) натрия, остающийся жидким при 300 °С. Материал диафрагмы — β-глинозем инертен по отношению к жидким натрию и сере и является хорошим электронным диэлектриком, что предотвращает короткое замыкание в элементе. Реакция



обратима (возможность изготовления аккумулятора). Мощность такого гальванического элемента больше в два раза по объему или в четыре раза по массе, чем у свинцового аккумулятора.

#### 5.4. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК ПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКИ

Все твердые вещества по их электрической проводимости можно разделить на три типа: проводники, диэлектрики и полупроводники. Металлы проводят электрический ток очень хорошо, диэлектрики — очень плохо. Диэлектриками могут быть ковалентные вещества, состоящие из небольших молекул, например, триоксид фосфора, для которых энергия, необходимая для отрыва электрона от одной молекулы и передачи его другой, слишком велика для практических целей\*. Диэлектриками являются почти все ионные кристаллы, а также твердые вещества с непрерывной ковалентной решеткой, такие, как кварц или алмаз (но в отличие от алмаза графит — проводник).

Полупроводники — это простые вещества элементов, стоящих в Периодической системе на границе между металлами и неметаллами (кремний, германий), соединения таких элементов (моноарсенид галлия) или различные соединения с нестехиометрическим составом или с дефектной структурой. По электрическим свойствам они занимают промежуточное положение между проводниками и диэлектриками.

Для того чтобы обсудить характер связи в металлах и их свойства, следует выяснить, что происходит при взаимодей-

\* При достаточно высокой энергии любой диэлектрик, конечно, может стать проводником.

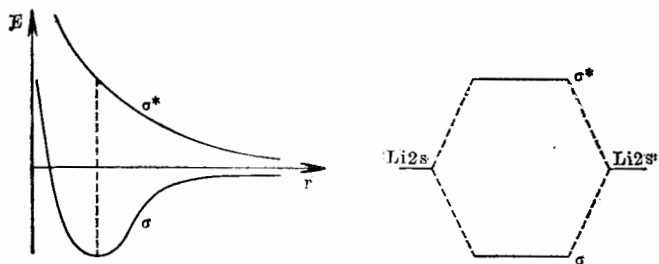


Рис. 5.14. Связывающая  $\sigma$  и разрыхляющая  $\sigma^*$  молекулярные орбитали химической связи двух атомов лития и энергия этих орбиталей

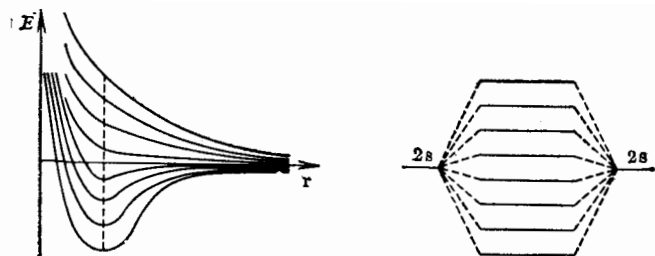


Рис. 5.15. Восемь молекулярных орбиталей химической связи восьми атомов лития

ствии небольшого числа атомов некоторого металла. Рассмотрим наиболее простой пример — литий, каждый атом которого имеет единственный валентный электрон ( $2s^1$ ) (все последующие выводы можно легко распространить на другие металлы). При образовании химической связи согласно методу МО орбитали двух взаимодействующих атомов создают две молекулярные орбитали — связывающую  $\sigma$  и разрыхляющую  $\sigma^*$ , более высокую по энергии (рис. 5.14). Взаимодействие  $n$  атомов лития приводит к образованию  $n$  молекулярных орбиталей, связывающих и разрыхляющих (рис. 5.15). Один моль атомов лития будет иметь  $N_A$  близко расположенных по энергии молекулярных орбиталей ( $N_A$  — число Авогадро), совокупность которых носит название зона. Нижний предел зоны — наиболее устойчивый (связывающий), верхний предел — наименее устойчивый (разрыхляющий), средние уровни энергии в зоне — несвязывающие. Поскольку каждый атом лития имеет один электрон, следует ожидать, что нижняя половина зоны (меньшая по энергии) будет заполнена электронами независимо от числа атомов лития; верхняя половина зоны останется свободной (рис. 5.16). Однако такое положение верно только при абсолютном нуле. При других температурах граница между нижней и верхней зоной несколько «размыта», некоторые орбитали нижней полузоны оказываются заполненными только наполовину и появляются неспаренные электроны на орбиталях верхней полузоны. Согласно закону температурного распределения

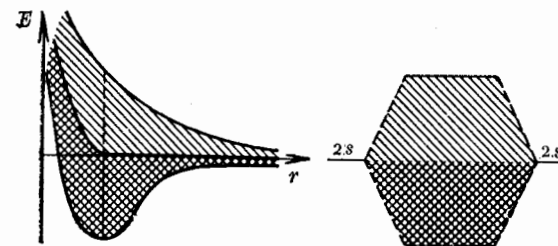


Рис. 5.16. Две полузоны химического связывания одного моля атомов лития (без учета вклада  $2p$ -орбиталей)

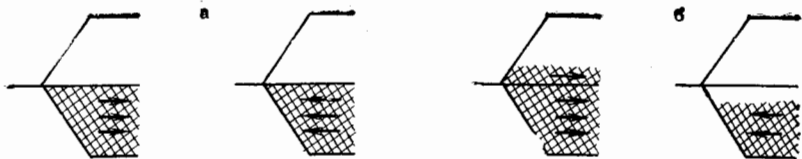


Рис. 5.17. Влияние внешнего электрического поля на энергию и число движущихся влево и вправо электронов:  
 а — поле отсутствует, электрического тока нет; б — наложена разность потенциалов, электрический ток есть

Максвелла — Больцмана заселенность молекулярных орбиталей верхней зоны определяется выражением  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  — энергия уровня в верхней зоне, на который может попасть электрон при данной абсолютной температуре  $T$ ;  $k$  — постоянная Больцмана.

В простом приближении электрон в металле можно считать принадлежащим всем атомам сразу и, следовательно, никакому атому конкретно, т. е. в некотором роде свободным движущимся по всему кристаллу. Направление этого движения можно условно обозначить как левое и правое, подобно двум волнам, идущим навстречу друг другу. В отсутствие внешнего потенциала число «левых» и «правых» электронов одинаково и электрического тока нет (рис. 5.17, а). При наложении внешнего потенциала за счет энергии электрического поля возрастает верхний уровень заселенности нижней полузоны электронами, и ими оказываются «правые» электроны (движущиеся вдоль направления поля), число которых увеличивается за счет «левых» электронов (движущихся поперек поля); в результате в кристалле возникает электрический ток (рис. 5.17, б). Если же вся зона была полностью занята электронами, то при наложении разности потенциалов число «правых» электронов уже увеличиваться не может ввиду отсутствия вакантных молекулярных орбиталей и невозможности поэтому восприятия электронами энергии поля (рис. 5.18); такое вещество окажется диэлектриком.

Диэлектрики имеют заполненные электронами валентные зоны и более высокие по энергии зоны молекулярных орбиталей без электронов. Например, атом кремния посылает в валентную зону кристалла  $3s^2 3p^2$ -электроны, а молекулярные орбитали, возникающие из атомных  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -...-орбиталей, оказываются свободными. При повышении температуры происходит тепловое возбуждение электронов и они попадают не в валентную зону кристалла, а в более высокоэнергетическую зону, называемую зоной проводимости (рис. 5.19). Число возбужденных электронов определяется законом распределения Максвелла — Больцмана как функция температуры и ширины запрещенной зоны  $\Delta E$ , в которую по условиям квантования не могут попасть электроны. Значение  $\Delta E$  и, следовательно, удель-

ного сопротивления кристалла  $\rho$  зависит от природы элемента. Например, для С (алмаз) — диэлектрика, Se, Ge — полупроводников и Sn (серое) — металла эти характеристики изменяются так [12]:

	C	Si	Ge	Sn
$\Delta E$ , кДж/моль	580	105	58	7
$\rho$ , Ом·см	$1 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^4$	50	1

При не очень высоких температурах лишь некоторая часть электронов переходит в зону проводимости кристаллов кремния и германия, поэтому электрический ток будет не таким большим, как у металла (олова). Тепловая проводимость полупроводников используется в термисторах (температурно-чувствительных резисторах).

Тепловую проводимость полупроводников часто для наглядности изображают как движение электронов в зоне проводимости к положительному полюсу и движение «дырок» (мест, где электроны отсутствуют) в валентной зоне в противоположном направлении (рис. 5.20).

Если электрон переносится из валентной зоны в зону проводимости не в результате теплового возбуждения, а под действием энергии фотонов, то говорят о фотопроводимости полупроводника; это явление используют в фотосопротивлениях.

Вместо кремния или германия (каждый атом которых посылает в валентную зону четыре электрона) можно использовать бинарное соединение, например моноарсенид галлия GaAs; число электронов в валентной зоне при такой замене не изменится ( $8$  электронов двух атомов кремния или германия и  $3 + 5 = 8$  электронов атомов галлия и мышьяка). Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  в этих случаях будет зависеть от электроотрицательности элементов; чем она больше, тем выше локализация электронов у определенных атомов в кристалле. На рис. 5.21 графически показана такая зависимость: значение  $\Delta E$ , близкое к нулю, наблюдается у металлов, например у Sn ( $\chi = 1,75$  и менее), затем идут полупроводниковые простые вещества (Ge, Si) и соединения (GaAs, CdS) с увеличиваю-

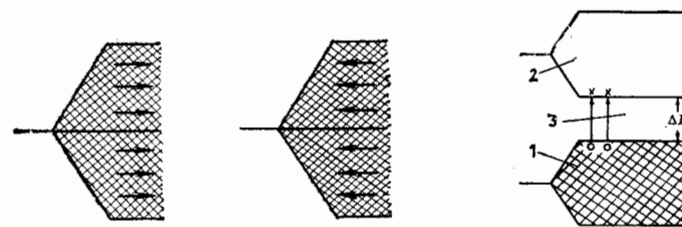


Рис. 5.18. Отсутствие влияния внешнего электрического поля на диэлектрик

Рис. 5.19. Тепловой переход электронов из валентной зоны (1) в зону проводимости (2) полупроводника через запрещенную зону (3) с шириной  $\Delta E$   
 Электрон — X, «дырка», (отсутствие электрона) — O

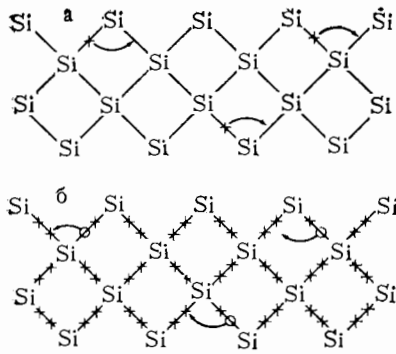


Рис. 5.20. Тепловая проводимость полупроводника (кремния) в зоне проводимости (а) и в валентной зоне (б)

шейся запрещенной зоной и, наконец, диэлектрики, к которым относятся простые вещества неметаллических элементов со средней электроотрицательностью (С, алмаз), а также бинарные соединения электроположительных и электроотрицательных элементов (NaCl).

Рассмотрим кристалл чистого германия. Подобно кремнию, он должен обладать низкой собственной проводимостью при низких температурах. Если в этот кристалл добавить немного атомов галлия, образуется нехватка электронов («дырки»), так как каждый атом галлия поставляет три электрона вместо четырех, необходимых для сохранения зоны в заполненном состоянии. Эти «дырки» обеспечивают появление электрического тока по механизму, показанному на рис. 5.20. Число носителей тока можно контролировать, внося то или иное количество легирующей примеси (галлия).

На первый взгляд кажется, что галлий (электроположительный элемент) не имеет  $\Delta E$ . Это верно только для чистого гал-

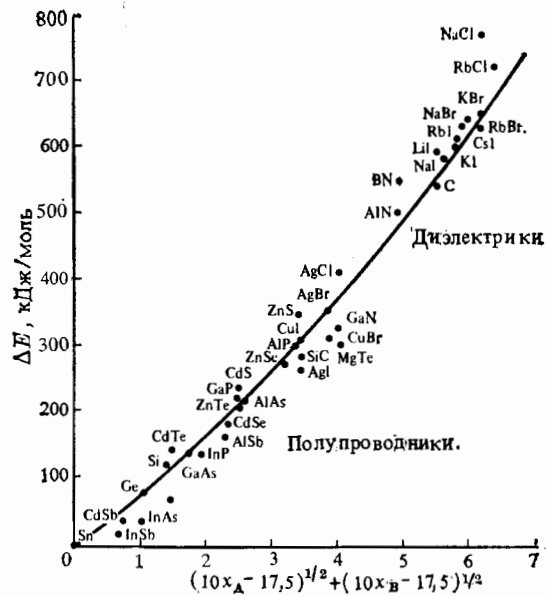


Рис. 5.21. Эмпирическая зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  от электроотрицательности элементов бинарных соединений АВ [6]

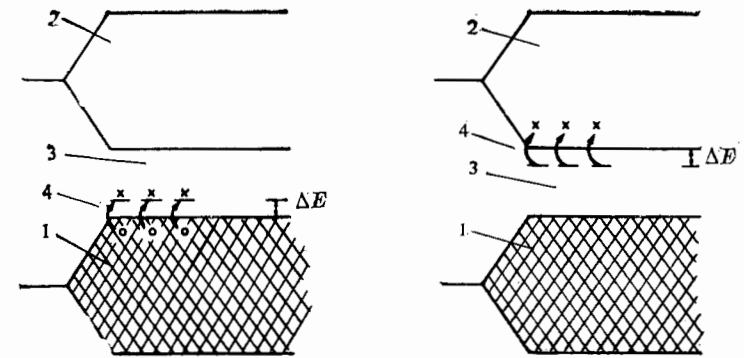


Рис. 5.22. Схема, иллюстрирующая дырочную проводимость в полупроводниках p-типа: 1, 2, 3—см. рис. 5.19; 4—акцепторные уровни

Рис. 5.23. Схема, иллюстрирующая электронную проводимость в полупроводниках n-типа: 1, 2, 3—см. рис. 5.19; 4—донорные уровни

лия, но не в присутствии германия (более электроотрицательного элемента). Германий сильнее удерживает электроны, поэтому в присутствии германия у галлия появляется небольшое значение  $\Delta E$ , называемое акцепторным уровнем, на который галлий может принять электрон при возбуждении атома германия (рис. 5.22). Всю систему называют в этом случае акцепторной, так как галлий принимает электроны основного вещества—германия, а сам материал (германий, легированный галлием)—полупроводником p-типа (с дырочной проводимостью).

Аналогично, при введении в германий примеси мышьяка (с пятью электронами у каждого атома) создается избыток электронов, которые с донорного энергетического уровня мышьяка могут переходить ввиду малой ширины запрещенной зоны в зону проводимости германия (рис. 5.23). Получается донорная система (мышьяк отдает электроны основному веществу—германию), а сам материал становится полупроводником n-типа (с электронной проводимостью).

Различные дефекты кристаллов аналогичным образом обуславливают полупроводимость. Например, в оксиде никеля(II), легированном оксидом лития (см. рис. 5.7), ионы  $\text{Ni}^{3+}$  ведут себя как положительные вакансии («дырки»). Эти вакансии мигрируют при наложении разности потенциалов к отрицательному полюсу.

Возможности применения полупроводников чрезвычайно широки, применение их в производстве транзисторов и изделий на их основе произвело настоящую революцию в электронной промышленности.



## Контрольные вопросы

5.1. Используя карту структурных полей (см. рис. 5.2), предскажите возможный структурный тип следующих минералов:  $(\text{MgCr}_2)\text{O}_4$ ,  $(\text{K}_2\text{Mg})\text{F}_4$ ,  $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ ,  $(\text{BeAl}_2)\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ ,  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ ,  $(\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe})\text{O}_4$ .

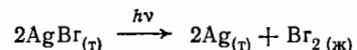
5.2. Используя карту структурных полей (см. рис. 5.3), предскажите возможный структурный тип следующих минералов:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ThSiO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ .

5.3. Объясните, почему графит обладает свойствами электрического проводника, а алмаз — изолятора.

5.4. Сульфид кадмия(II) часто применяют в фотоэлементах. На основе данных рис. 5.21 предскажите, какие другие соединения могли бы использоваться в инфракрасных фотоэлементах.

5.5. По данным рис. 5.21 рассчитайте длину световой волны, при которой появляется фотопроводимость в твердом  $\text{CdS}$ .

5.6. Фотолитическое разложение бромида серебра (I)



используется в фотографии. Полагая, что энтальпия этой реакции равна энергии 2 моль фотонов, оцените по циклу Борна — Габера длину волны света, при которой начинается разложение  $\text{AgBr}$ .

## 6. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В этом разделе обсуждаются в основном строение и реакционная способность ковалентных веществ, образованных неметаллами; ковалентные соединения переходных металлов рассмотрены в разд. 10 и 11.

### 6.1. ПРЕДСКАЗАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ МОЛЕКУЛ

**Молекулы без неподеленных пар электронов.** Для предсказания молекулярного строения в рамках метода валентных связей (в частности, на основе модели отталкивания электронных пар) и метода молекулярных орбиталей можно руководствоваться несколькими простыми правилами. Конечно, каждая молекула — это химическая индивидуальность, поэтому использование этих правил следует рассматривать лишь как попытку описания действительного строения.

Эти правила заключаются в следующем. 1) Исходя из электронных конфигураций валентных уровней атомов элементов, определяют расположение атомов в молекуле (формулу Льюиса). Например, молекула диоксида углерода содержит всего 16 валентных электронов, которые можно распределить между тремя атомами так:



Следует иметь в виду, что модель Льюиса не несет информации о валентном угле  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  в молекуле. 2) Выбирают такой валентный угол, при котором валентные электроны центрального атома (для  $\text{CO}_2$  — атома углерода) разобщены в пространстве настолько далеко, насколько возможно. Наличием  $\pi$ -связей пока можно пренебречь, так как они образуются после  $\sigma$ -связей. В молекуле диоксида углерода возможны две  $\sigma$ -связи при отсутствии несвязывающих электронов на атоме углерода. Предпочтительной ориентацией для  $\sigma$ -связей будет расположение валентных электронных пар на противоположных сторонах атома углерода. Для этого требуется допустить такой тип гибридизации  $2s$ - и  $2p_x$ -орбиталей атома углерода, при котором образуется линейная молекула с углом между связями  $180^\circ$ . 3) Затем формируют  $\pi$ -связи, необходимые для завершения электронного спаривания в молекуле. В молекуле диоксида углерода для этого используются  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали атома углерода.

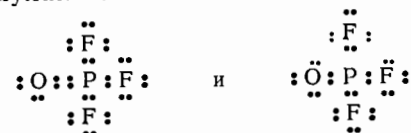
Таким образом, исходя из правил 1—3, молекула диоксида углерода имеет строение, показанное на рис. 6.1, а.

Применение этих правил иллюстрируют также следующие примеры.

Для молекулы триметилборана  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  можно предположить, что вокруг атома бора будут находиться три электронных облака шести электронов и, следовательно, связи  $\text{B}-\text{C}$  будут направлены по углам равностороннего треугольника. Это приводит к  $sp^2$ -, или тригональной, гибридизации атомных орбиталей бора (рис. 6.1, б).

Для молекулы  $\text{CCl}_2\text{O}$  формула Льюиса предполагает наличие восьми электронов вокруг атома углерода, но одна пара образует  $\pi$ -связь  $\text{C}=\text{O}$ , так что наиболее устойчивой будет  $sp^2$ -гибридизация (рис. 6.1, в).

Молекулу трифторида-оксида фосфора  $\text{POF}_3$  можно изобразить двумя формулами Льюиса:



Для обеих формул координационное число фосфора равно 4, но правильной будет первая из них. Действительно, три атома  $\text{F}$  и один атом  $\text{O}$  формируют  $\sigma$ -связи с  $sp^3$ -гибридными (тетраэдрическими) орбиталями атома  $\text{P}$ . Затем одна из пяти  $3d$ -орбиталей атома  $\text{P}$  перекрывается с  $2p$ -орбиталью атома  $\text{O}$  и образует пятую,  $p_\pi-d_\pi$ -связь, дополнительно стабилизирующую молекулу (рис. 6.1, г).

Для молекулы пентафторида фосфора  $\text{PF}_5$  формула Льюиса предполагает наличие десяти электронов на валентной оболочке вокруг атома фосфора, другими словами, для образования пяти  $\sigma$ -связей используются  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбитали атома  $\text{P}$ .

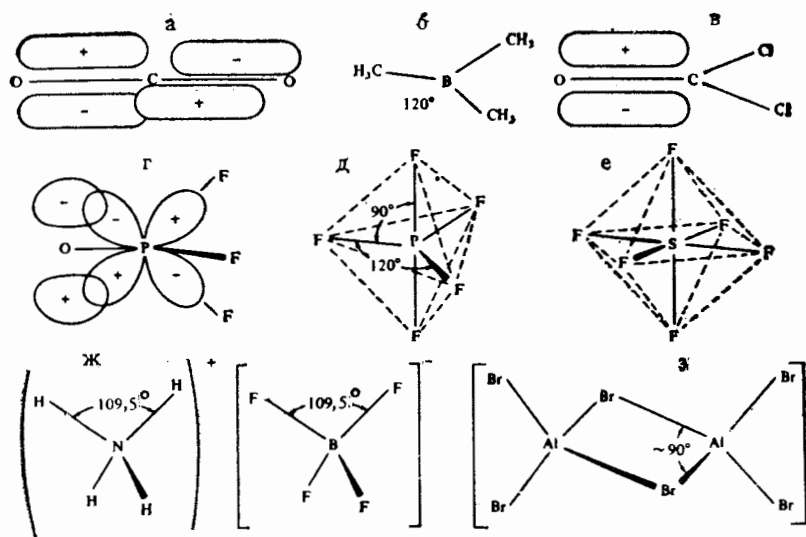


Рис. 6.1. Строение молекул некоторых веществ, в которых все валентные электроны образуют связывающие пары:

а — диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , две  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи.  $sp$ -гибридизация; б — триметилборан  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Три  $\sigma$ -связи,  $sp^2$ -гибридизация; в — оксид-дихлорид углерода  $\text{CCl}_2\text{O}$ , три  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ -связь,  $sp^2$ -гибридизация; г — трифторид-оксид фосфора  $\text{POF}_3$ , четыре  $\sigma$ -связи и одна  $p_\pi-d_\pi$ -связь,  $sp^3$ -гибридизация; д — пентафторид фосфора  $\text{PF}_5$ , пять  $\sigma$ -связей,  $sp^3d$ -гибридизация; е — гексафторид серы  $\text{SF}_6$ , шесть  $\sigma$ -связей,  $sp^3d^2$ -гибридизация; ж — тетрафтороборат (III) аммония  $\text{NH}_4^+[\text{BF}_4]^-$ , в каждом из ионов четыре  $\sigma$ -связи,  $sp^3$ -гибридизация; з — ди( $\mu$ -бromo)бис(дibromoалюминий)

Расположить пять связей в трехмерном пространстве так, чтобы они все были одинаковой длины, невозможно, но минимум отталкивания достигается при геометрическом расположении в виде либо тригональной бипирамиды (рис. 6.1, д), либо квадратной пирамиды. Геометрия молекул простых (не комплексных) соединений, в частности всех соединений  $sp$ -элементов, отвечает тригональной бипирамиде с  $sp^3d$ -гибридизацией орбиталей центрального атома. Различают связи аксиальные, или осевые (их две, угол  $\text{F}-\text{P}-\text{F}$  равен  $180^\circ$ ), и экваториальные (их три, угол  $\text{F}-\text{P}-\text{F}$  равен  $120^\circ$ ); ось  $\text{F}-\text{P}-\text{F}$  перпендикулярна плоскости экваториального треугольника.

В молекуле гексафторида серы  $\text{SF}_6$  для образования шести  $\sigma$ -связей требуется иметь двенадцать электронов на валентной оболочке атома серы, что предопределяет октаэдрическую геометрию. Атомным орбиталям серы отвечает  $sp^3d^2$ -гибридизация (рис. 6.1, е).

В тетрафтороборате(III) аммония как катион  $\text{NH}_4^+$ , так и анион  $[\text{BF}_4]^-$  изоэлектронны молекуле метана, и можно предположить, что они имеют сходное строение. Действительно, единственное различие между центральными атомами в частицах  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_4$  и  $[\text{BF}_4]^-$  состоит в числе протонов в ядрах. Таким образом, все четыре связи эквивалентны, и наиболее устой-

чивой геометрической формой каждого иона будет тетраэдр (рис. 6.1, ж).

Для мономерной молекулы  $\text{AlBr}_3$  можно ожидать строение, аналогичное строению триметилборана. Экспериментально найдено, что молекула бромиды алюминия является димером  $[\text{Al}_2\text{Br}_6]$  (рис. 6.1, з). Обычно это объясняется возможностью атома алюминия увеличить число связей; в  $[\text{Al}_2\text{Br}_6]$  на один атом алюминия приходится четыре связи. При этом он приобретает дополнительную общую пару электронов, используя  $p$ -орбиталь и меняя гибридизацию с  $sp^2$  на  $sp^3$ . Такая гибридизация ( $sp^3$ ) соответствует тетраэдрическому строению, например, для иона  $[\text{AlBr}_4]^-$ . В данном случае надо учитывать воз-

никающее в четырехчленном цикле  $\text{Al}-\text{Br}-\text{Al}-\text{Br}$  напряжение, поскольку угол между связями атома  $\text{Al}$  с мостиковыми (срединными) атомами  $\text{Br}$  составляет  $90^\circ$ . Для уменьшения напряжения как атом алюминия, так и атом брома будут использовать орбитали, имеющие существенно больший  $p$ -вклад по сравнению с  $sp^3$ -гибридными орбиталями (см. ниже).

Для предсказания строения молекул использовалось правило (2), по которому связи центрального атома расходятся в пространстве таким образом, чтобы взаимное отталкивание валентных электронных пар было минимальным (валентный угол равен  $180^\circ$  — при двух связях,  $120^\circ$  — при трех,  $109,5^\circ$  — при четырех и т. д.). Модель отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи) постулирует это явление как альтернативу понятия о гибридизации атомных орбиталей.

Причина отталкивания ясна не полностью. Отталкивание в молекулах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{POF}_3$  можно считать подобным отталкиванию по Ван-дер-Ваальсу. Однако далее будет показано, что неподеленные пары электронов также участвуют в таком отталкивании (т. е. речь не может идти только об отталкивании боковых атомов или групп атомов, связанных с центральным атомом). По-видимому, физический смысл данной модели базируется на принципе Паули — одинаковые по спину электроны не могут находиться в одной и той же области пространства.

**Молекулы с неподеленными парами электронов.** Рассмотрим различие между связывающими и несвязывающими валентными электронами на примере молекулы воды. Атом кислорода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Неспаренные электроны на  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталях соединяются с электронами двух атомов водорода, образуя молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . Орбитали  $p_x$  и  $p_y$  расположены в атоме  $\text{O}$  под прямым углом друг к другу, и можно полагать, что максимальное перекрывание атомных орбиталей будет достигаться при валентном угле  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , равном  $90^\circ$ . Однако экспериментально наблюдаемый угол между связями в молекуле воды составляет примерно  $104,5^\circ$ , что намного ближе к тетраэдрическому

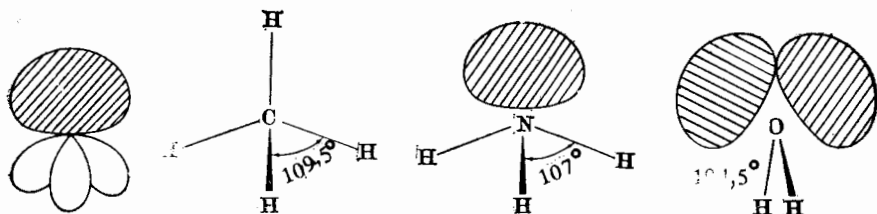


Рис. 6.2. Расположение в пространстве трех связывающих пар и одной неподеленной пары электронов (заштрихована)

Рис. 6.3. Строение молекул метана, аммиака и воды

углу  $109,5^\circ$ . Учет взаимного отталкивания положительных зарядов на атомах водорода, вблизи которых электронная плотность понижена, приводит к некоторому увеличению угла, но только этим нельзя объяснить столь большое отклонение угла  $104,5^\circ$  от  $90^\circ$ . Приходится учитывать не только отталкивание «водород — водород», но и вклад всех других типов отталкивания (в первую очередь, двух неподеленных пар электронов  $2s^2 2p_z^2$  у атома O) в энергию связи как функцию угла и гибридизации.

Эту проблему строго решить невозможно, поскольку точно известны значения не всех вкладов, однако предсказание строения молекул с неподеленными парами электронов все же возможно на основе модели Гиллесли [1—7].

Отталкивание между неподеленными электронами центрального атома и связывающими электронами влияет на геометрию молекулы. Было найдено, что отталкивание между неподеленными парами электронов даже больше, чем отталкивание между парами связывающих электронов. Это обусловлено отсутствием второго атомного ядра (которое есть в случае образования связи), и неподеленная пара взаимодействует лишь со своим собственным ядром, занимая больший объем (рис. 6.2).

Рассмотрим заряженный или нейтральный атом с конфигурацией благородного газа  $1s^2 2s^2 2p^6$ , например  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ , F- или Ne. Предположим, что восемь электронов на валентной оболочке занимают четыре тетраэдрических орбитали. Пусть протон взаимодействует с одной парой электронов и образует связь X—H ( $CH^3-$ ,  $NH_2-$ ,  $OH-$ , HF,  $NeH^+$ ). При этом протон поляризует связывающую пару электронов тем же способом, каким протон или небольшой положительный ион поляризует анион (правила Фаянса, см. разд. 4.5). Электронная плотность уменьшится у ядра первого атома и частично перейдет к ядру водорода. В результате оставшиеся несвязывающие электроны смогут расширить свое пространство за счет связывающей пары. При введении второго протона получают две поляризованные связывающие пары и две несвязывающие пары ( $CH_2^2-$ ,  $NH_2^2-$ ,  $H_2O$ ,  $H_2F^+$ ). Третий протон образует  $NH_3$  с одной

неподеленной парой, а четвертый —  $CH_4$  и  $NH_4^+$ , в которых все четыре пары электронов поляризованы, а частицы имеют одинаковую геометрию (тетраэдр).

В соответствии со сказанным выше молекулу воды можно рассматривать как тетраэдрическую молекулу с  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей кислорода. Две неподеленные электронные пары будут занимать больший объем, чем две связывающие пары; угол между двумя последними несколько уменьшится — от  $109,5^\circ$  до  $104,5^\circ$ . Аналогично объясняется строение молекулы  $NH_3$  (одна неподеленная пара, валентный угол  $107^\circ$ ), в молекуле же метана угол строго тетраэдрический (рис. 6.3).

Если свободная электронная пара имеет выбор при расположении в пространстве, то она занимает ту позицию, в которой ее объем будет максимально возможным. Без учета неподеленных пар частицам  $BrF_3$ ,  $[ICl_4]^-$ ,  $IF_5$ ,  $SF_4$  можно приписать соответственно треугольное, тетраэдрическое, тригонально-бипирамидальное и тетраэдрическое строение, однако реальное строение всех таких частиц иное. Рассмотрим это подробнее.

Молекула тетрафторида серы  $SF_4$  имеет вокруг атома серы четыре связывающих пары и одну неподеленную. Для того чтобы каждая пара электронов могла занять как можно большее пространство, геометрия молекулы должна соответствовать тригональной бипирамиде, как для  $PF_5$ . При этом неподеленная пара может располагаться либо экваториально, либо аксиально (рис. 6.4). Экспериментально найденное строение молекулы  $SF_4$  подтверждает, что неподеленная пара электронов находится в экваториальной позиции и отталкивает связывающие пары; это приводит к искажению валентных углов. Выбор экваториальной позиции можно объяснить тем, что в этом положении неподеленная пара взаимодействует лишь с двумя связывающими парами, находящимися под углом  $90^\circ$  к ней (в аксиальных позициях). Если же неподеленная пара находилась бы в аксиальной позиции, то таких взаимодействий было бы три (с парами в экваториальных позициях). Вероятно, взаимодействием с остальными парами можно пренебречь,

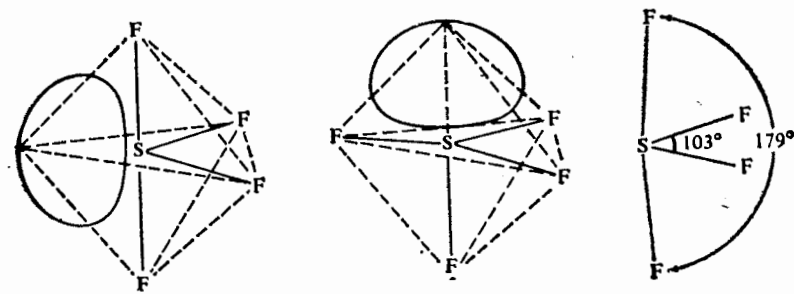


Рис. 6.4. Предсказываемое (экваториальное или аксиальное) расположение для неподеленной пары электронов и экспериментально установленное строение молекулы  $SF_4$

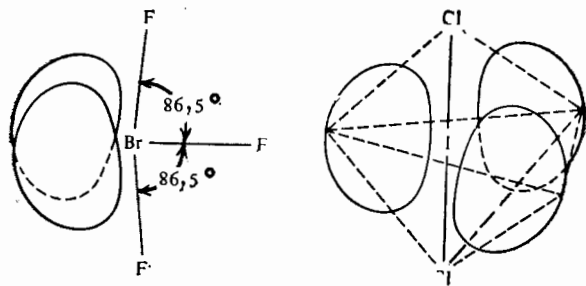


Рис. 6.5. Строение частиц  $\text{BrF}_3$  и  $[\text{ICl}_2]^-$

поскольку силы отталкивания действуют на очень коротких расстояниях.

Молекула трифторида брома  $:\ddot{\text{Br}}\text{F}_3$  имеет вокруг центрального атома три связывающие и две неподеленные пары электронов. Геометрия такой молекулы соответствует незавершенной тригональной бипирамиде с неподеленными парами в экваториальных позициях (рис. 6.5).

Дихлороидат (I)-ион  $[:\ddot{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  имеет линейное расположение атомов Cl, а три неподеленные пары расположены симметрично в экваториальных позициях, что не приводит к искажению валентного угла  $\text{Cl}-\text{I}-\text{Cl}$  (см. рис. 6.5).

Пентафторотеллуриат (IV)-ион  $[:\text{TeF}_5]^-$  имеет вокруг атома теллура двенадцать электронов, т. е. пять связывающих и одну неподеленную пару электронов. Наиболее устойчивое расположение шести пар электронов — октаэдрическое (рис. 6.6). Из-за отталкивания от неподеленной пары четыре экваториальных атома фтора располагаются несколько выше над атомом теллура.

В тетрахлоидат (III)-ионе  $[:\ddot{\text{I}}\text{Cl}_4]^-$  центральный атом изоэлектронен с атомом Te в ионе  $[\text{TeF}_5]^-$ , однако вокруг атома

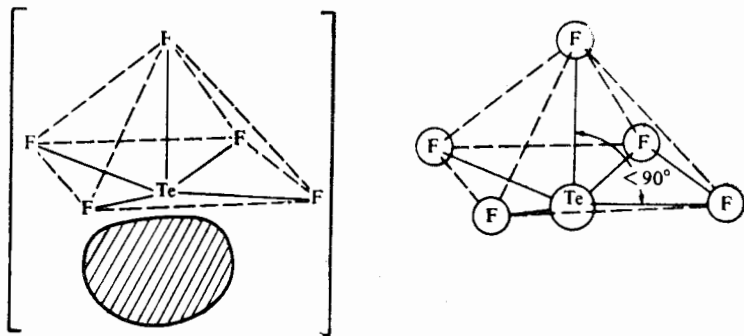


Рис. 6.6. Предсказываемое расположение неподеленной пары электронов и экспериментально установленное строение иона  $[\text{TeF}_5]^-$  [8]

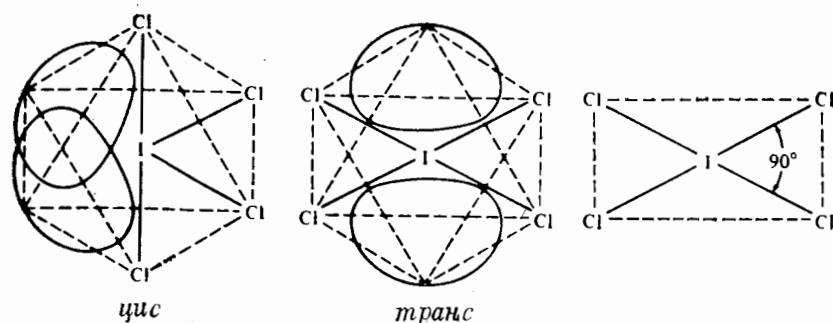
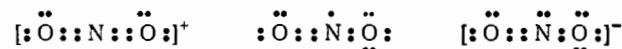


Рис. 6.7. Предсказываемое экваториальное, или *цис*-, и аксиальное, или *транс*-расположение неподеленных пар электронов и экспериментально установленное строение иона  $[\text{ICl}_4]^-$

иода (III) имеются четыре связывающие и две неподеленные пары электронов. В неискаженном октаэдре все шесть вершин эквивалентны, и свободные пары электронов могут располагаться рядом (в *цис*-позициях) или напротив, симметрично от центрального атома (в *транс*-позициях), как показано на рис. 6.7; *транс*-расположение предпочтительнее, так как каждой неподеленной паре отводится больший объем пространства и исключается конкуренция за него.

Для катиона нитроила  $\text{NO}_2^+$ , диоксида азота  $\text{NO}_2$  и нитрит-иона  $\text{NO}_2^-$ , отличающихся последовательно на один электрон, формулы Льюиса имеют вид



Ион  $\text{NO}_2^+$  изоэлектронен молекуле диоксида углерода и подобно ему имеет линейное строение (рис. 6.8). Нитрит-ион содержит две  $\sigma$ -связи и одну неподеленную пару электронов. Орбитали атома N находятся в  $sp^2$ -гибридизации; экспериментально найденный угол между связями равен  $115^\circ$  (вместо  $120^\circ$  по теории). Частица  $\text{NO}_2$  является свободным радикалом, т. е. содержит неспаренный электрон. Ее можно рассматривать как нитрит-ион, у которого из неподеленной пары электронов атома азота (менее электроотрицательного элемента) удален один электрон. Этот электрон слабее отталкивает связывающие электроны, и валентный угол становится большим, чем  $120^\circ$  (он равен  $135^\circ$ ).

Для молекул галогенидов фосфора найдены следующие значения валентных углов:  $\text{PF}_3$   $97,8^\circ$ ;  $\text{PCl}_3$   $100,3^\circ$ ;  $\text{PBr}_3$   $101,5^\circ$ ;  $\text{PI}_3$

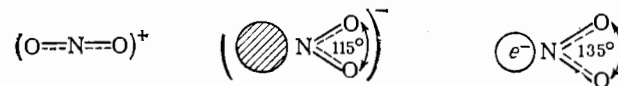


Рис. 6.8. Экспериментально установленное строение частиц  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_2$

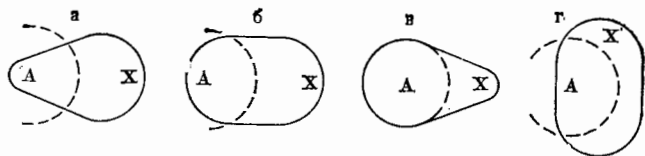


Рис. 6.9. Влияние электроотрицательности заместителя X на размер пространства, занимаемого связывающей парой электронов [6]:

а —  $\chi_X > \chi_A$ ; б —  $\chi_X = \chi_A$ ; в —  $\chi_X < \chi_A$ ; г —  $\chi_X = 0$  (X — неподеленная пара атома А)

$102^\circ$  [9]. Относить увеличение угла за счет ван-дер-ваальсова отталкивания атомов галогенов просто неверно. Хотя ван-дер-ваальсовы радиусы возрастают в ряду  $F-Cl-Br-I$ , ковалентные радиусы и, следовательно, длины связей  $P-X$  также увеличиваются и в том же порядке, так что увеличение угла происходит не должно. В данном случае фактором, определяющим валентный угол, является ионность связи  $P-X$ . Более электроотрицательный атом фтора оттягивает связывающие электронные пары от ядра фосфора и тем самым позволяет занять больший объем свободной паре электронов, что приводит к большему уменьшению валентного угла  $F-P-F$ , чем углов  $X-P-X$  в других галогенидах. Другой пример увеличения валентного угла: фториды азота и кислорода имеют меньшие валентные углы, чем у их водородных соединений ( $NF_3$   $102,1^\circ$ ;  $NH_3$   $107,3^\circ$ ;  $OF_2$   $103,8^\circ$ ;  $H_2O$   $104,45^\circ$ ). Как показал Гиллеспи [6], увеличение объема пространства, занимаемого неподеленными парами, легко объяснить, если предположить, что в позиции неподеленной пары находится заместитель с нулевой электроотрицательностью (рис. 6.9).

В дифториде-оксиде углерода  $COF_2$  атомы фтора и кислорода примерно одинаковы по размерам и по электроотрицательности, поэтому можно ожидать, что молекула  $COF_2$  имеет симметричное строение. Кроме того, на атоме углерода нет неподеленных пар, так что в первом приближении можно принять, что молекула имеет плоское строение с углами между связями  $\approx 120^\circ$ . В действительности молекула плоская, но сильно искажена по сравнению с симметричным треугольным расположением (рис. 6.10). Очевидно, что атом кислорода требует значительно большего пространства, чем атом фтора. Это обуславливается по крайней мере двумя стерическими факторами. Атом кислорода связан с углеродом двойной связью и длина связи  $C=O$  (120 пм) несколько меньше, чем длина связи  $C-F$  (135 пм); следовательно, ван-дер-ваальсово отталкивание атома O будет больше. Более важным представляется тот факт, что двойная связь содержит две пары электронов. Рассматривая ее как сумму двух разных ( $\sigma$ -,  $\pi$ -) связей или как одну двойную «скрученную» связь, справедливо предположить, что две пары электронов связи  $C=O$  требуют большего пространства, чем пара электронов одинарной связи  $C-F$ .

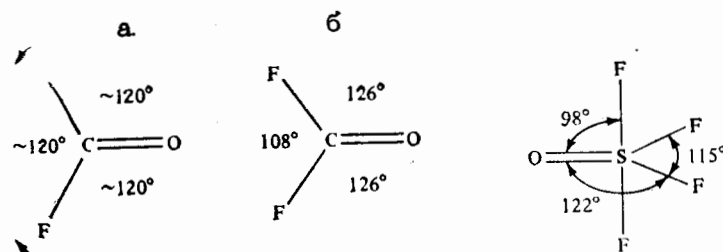


Рис. 6.10. Предсказанное (а) и действительное (б) строение молекулы  $COF_2$

Рис. 6.11. Строение молекулы  $SOF_4$

Это предположение подкрепляется данными по другим соединениям с двойными связями. В молекуле  $SOF_4$  атом кислорода, связанный двойной связью, занимает большую по объему экваториальную позицию, и поэтому атомы фтора несколько сдвинуты из теоретических позиций (рис. 6.11). Другие примеры искажения строения приведены в табл. 6.1. Отметим, что поведение атома кислорода, соединенного двойной связью, в некоторой степени сходно с поведением неподеленной пары электронов. Оба требуют большего пространства, чем пара электронов одинарной связи, занимают экваториальную позицию и отталкивают соседние связи, искажая геометрию молекулы. Например, сравним строение  $SOF_4$  со строением  $SF_4$  (см. рис. 6.11 и 6.4). В молекуле  $:SF_4$  углы между связями  $F-S-F$  составляют  $103^\circ$  в экваториальной плоскости и  $179^\circ$  в аксиальной, т. е. тригонально-бипирамидальная геометрия молекулы  $SF_4$  искажается на  $-17$  и  $-1^\circ$ . В молекуле  $SOF_4$  те же углы составляют  $115^\circ$  ( $-5^\circ$ ) и  $164^\circ$  ( $-16^\circ$ ). Очевидно, что неподеленная пара электронов и двойная связь, находящиеся в экваториальной позиции, в большей степени искажают расположение разных атомов F: первая — экваториальных атомов, а вторая — аксиальных [10].

Рассмотрим строение молекулы  $XeF_6$ . Предсказание по методу МО постулирует форму правильного октаэдра (см. разд. 15). В модели Гиллеспи следует принимать во внимание

Таблица 6.1. Углы между связями в некоторых молекулах

Молекула	$\angle X-Y-X^a$ (в градусах)	Молекула	$\angle X-Y-X^a$ (в градусах)
$COF_2$	108	$:GeF_2$	$94 \pm 4$
$SO_2F_2$	96	$:SF_2$	98
$PCl_3O$	103	$:PCl_3$	100
$SOF_4$	115	$:SF_4$	103
$IOF_5$	$< 90$	$:IF_5$	81

<sup>a</sup>  $Y=C, S, P, I; X=Cl, F.$



все семь пар электронов — шесть связывающих пар и одну неподеленную пару вокруг атома Хе с КЧ = 7 [11]. На основании этого можно предположить три геометрические формы: искаженная пентагональная бипирамида, искаженный октаэдр или искаженная тригональная призма. Известны только три молекулы с семью парами электронов:  $IF_7$ ,  $ReF_7$  и  $OsF_7$ ; все они имеют симметрию  $D_{5h}$ , отвечающую искаженной пентагональной бипирамиде (рис. 6.12). Для  $XeF_6$  экспериментальные данные не подтверждают такое строение, а указывают на геометрию слегка искаженного октаэдра. Оказалось, что в молекуле  $XeF_6$  неподеленная пара занимает меньшее пространство, чем каждая из связывающих пар электронов, и в соответствии с этим наилучшая модель молекулы  $XeF_6$  — искаженный октаэдр (рис. 6.13), в котором неподеленная пара направлена либо через грань (октаэдр слева, симметрия  $C_{3v}$ ), либо через ребро (октаэдр справа, симметрия  $C_{2v}$ ) [13, 14]. В последнем случае форма молекулы будет напоминать искаженную пентагональную бипирамиду (ср. с  $IF_7$ ). Энергетически конформация с симметрией  $C_{3v}$  более выгодна, но, по-видимому, молекула  $XeF_6$  динамична и возможны обе формы. Связи Хе—F вблизи неподеленной пары оказываются несколько удлиненными и отодвинутыми от нее, но экспериментально наблюдаемое искажение меньше, чем предсказываемое моделью Гиллеспи.

Успешное предсказание строения молекулы  $XeF_6$  по модели отталкивания электронных пар нельзя, к сожалению, проверить методом рентгеновской дифракции, поскольку в твердом состоянии  $XeF_6$  полимеризуется. Однако косвенное подтверждение было получено при изучении строения изоэлектронного соединения  $Xe(O\text{TeF}_5)_6$ , каждая молекула которого в кристалле отвечает точечной симметрии  $C_{3v}$  [14, 15].

Еще более сложным оказалось установить строение анионов, изоэлектронных  $XeF_6$ . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что симметрия аниона  $[IF_6]^-$  ниже, чем октаэдрическая [16]. По данным рентгенов-

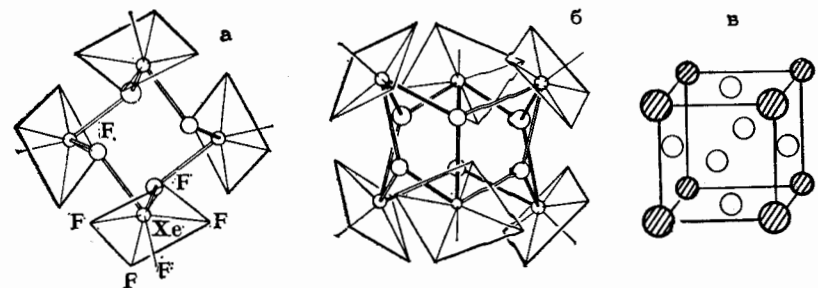


Рис. 6.14. Строение твердого  $XeF_6$  [23]:

*a* — тетрамерный фрагмент, атомы Хе в вершинах тетраэдра; *b* — гексамерный фрагмент, атомы Хе в вершинах октаэдра; *в* — структурный тип  $AuSi_2$ , белые кружки — тетраэдрические кластеры, заштрихованные кружки — октаэдрические кластеры

ской кристаллографии ионы  $[SbX_6]^{3-}$  и  $[TeX_6]^{2-}$  ( $X=Cl, Br, I$ ) имеют правильную октаэдрическую форму [17], но при более тщательном исследовании было установлено, что они могут быть неоктаэдрическими и восприимчивыми к деформации [18]. Обнаружено, что комплексы  $Pb^{II}$ ,  $As^{III}$ ,  $Sb^{III}$  и  $Bi^{III}$  [электронная конфигурация  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^2$ ] с шестидентатными лигандами содержат стереохимически активную неподеленную пару электронов [19—22].

Из этого обсуждения следует, что для частиц с 14 валентными электронами не существует одной устойчивой стереохимической формы; вероятно, возможно образование нескольких геометрических форм со сравнимой устойчивостью, равновесие между которыми легко сдвигается.

Молекула  $XeF_6$  имеет также определенную тенденцию к отдаче одного фторид-иона с образованием катиона  $XeF_5^+$ , который изоэлектронен и изоструктурен  $IF_5$  в полном соответствии с предсказанием по методу Гиллеспи.

Структура твердого  $XeF_6$  сложна; в элементарной ячейке содержится 144 молекулы  $XeF_6$  [14, 23]. Известны четыре фазы твердого гексафторида ксенона; так, кубическая фаза состоит из пирамидальных катионов  $XeF_5^+$ , связанных в кристалле «свободными» атомами фтора. Очевидно, эти мостиковые связи должны иметь сильно ковалентный характер. В результате ксенонсодержащие частицы оказываются объединенными в тетраэдрические и октаэдрические фрагменты (рис. 6.14, *a, б*), всего 24 тетраэдра и 8 октаэдров на одну элементарную ячейку, очень эффективно упакованных как псевдосферы в структуру  $AuSi_2$  (рис. 6.14, *в*). Изучение структуры твердого  $XeF_6$  подтвердило устойчивость квадратно-пирамидального иона  $:XeF_5^+$ .

Молекулы галогенидов щелочноземельных элементов  $MX_2$  существуют только в газовой фазе; большинство молекул  $MX_2$  линейно, но  $SrF_2$  и  $BaF_2$  изогнуты [24, 25]. В настоящее время нет простого объяснения этого отклонения.

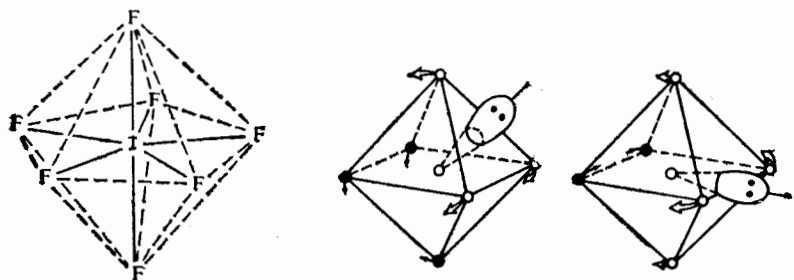


Рис. 6.12. Строение молекулы  $IF_7$  [12]

Рис. 6.13. Возможные геометрические формы молекулы  $XeF_6$  [13].

Стрелки указывают направление сил отталкивания атомов F от неподеленной пары



**Правила предсказания геометрического строения молекул по Гиллеспи.** Ниже сформулированы общие правила предсказания геометрической формы частиц по методу Гиллеспи.

**Правило 1.** Электронные пары стремятся свести отталкивание между ними к минимуму. Идеальными геометрическими формами частиц будут: при КЧ=2 — линейная, КЧ=3 — треугольная, КЧ=4 — тетраэдрическая, КЧ=5 — тригонально-бипирамидальная, КЧ=6 — октаэдрическая.

**Правило 2.** Наибольшее отталкивание проявляется между неподеленными парами электронов, наименьшее — между общими парами. При наличии неподеленных пар углы между связями оказываются меньшими, чем предсказанные по правилу 1. Неподеленные пары занимают наибольшее пространство, например экваториальную позицию в тригональной бипирамиде; если все позиции эквивалентны, то две неподеленные пары будут находиться в *транс*-положениях друг к другу.

**Правило 3.** Двойные связи занимают больший объем пространства, чем одинарные связи.

**Правило 4.** Электронные пары, общие с концевыми атомами, занимают меньший объем в случае атомов электроотрицательных элементов, чем электроположительных.

Модель отталкивания электронных пар была принята химиками-неорганиками, хотя теоретическая база этой модели не получила одобрения исследователей, занимающихся квантово-механическими расчетами [26].

Сформулировано еще одно правило [27], позволившее включить в рассмотрение и углы, наблюдающиеся в фосфинах, арсинах, сероводороде и т.п.

**Правило 5.** Если центральный атом относится к элементам третьего или последующих периодов, а концевыми атомами являются атомы кислорода или галогенов, приведенные выше правила 1—4 применимы. Если же концевые атомы принадлежат менее электроотрицательным элементам, чем галогены, неподеленная пара будет занимать несвязывающую *s*-орбиталь, связывание осуществляется через чистые *p*-орбитали и валентные углы составляют  $\approx 90^\circ$ .

Так, в фосфине и сероводороде угол между связями равен  $93,3$  и  $92^\circ$  соответственно ( $\chi_n$  меньше, чем у галогенов), тогда как в  $\text{Cl—S—S—Cl}$  и  $\text{PI}_3$  валентные углы равны  $104$  и  $102^\circ$  соответственно [26].

## 6.2. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И РЕАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Существует несомненная связь между определенной геометрической формой молекул и типом орбиталей центрального атома. Наиболее часто встречающиеся формы частиц и соответствующие им типы гибридизации показаны на рис. 6.15; здесь же указаны точечные группы симметрии молекул.

**Эквивалентность гибридных орбиталей.** Большинство типов гибридизации приводит к эквивалентности гибридных орбиталей, т. е. все гибридные орбитали одного типа предполагаются идентичными между собой по вкладу атомных *s*-, *p*-, *d*-орбиталей и по пространственной ориентации (табл. 6.2). Поэтому образующиеся частицы имеют очень высокую степень симметрии, достигающую максимума при тетраэдрической и октаэдрической формах. При  $dsp^3$ -гибридизации эквивалентность гибридных орбиталей будет, однако, неполной; тригонально-бипирамидальное расположение концевых атомов приводит к формированию трех сильных экваториальных связей (как бы с участием  $sp^2$ -гибридных орбиталей) и двух более слабых аксиальных связей (как бы

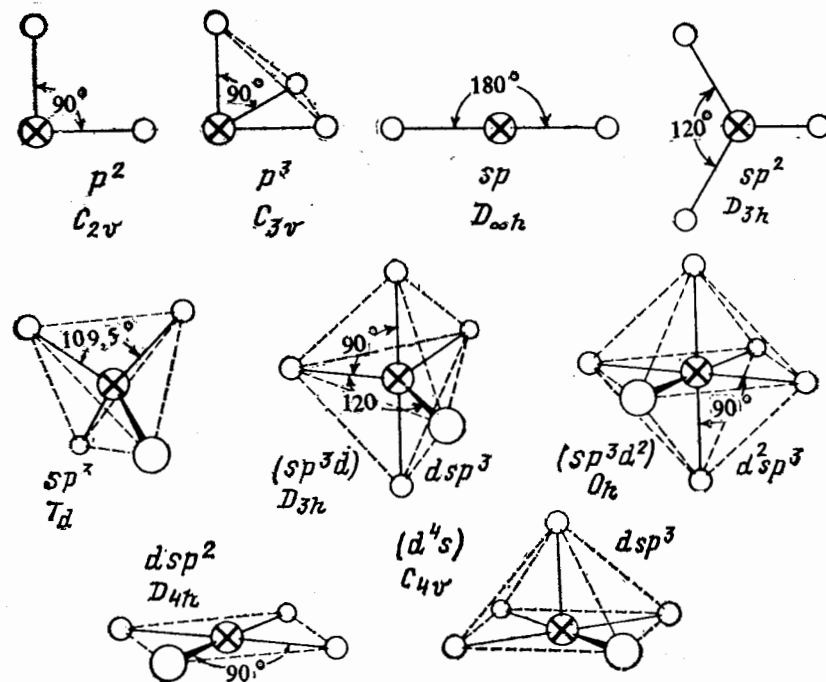


Рис. 6.15. Геометрические формы частиц, типы гибридизации орбиталей центрального атома и точечная симметрия

с участием *dp*-орбиталей), тогда как квадратно-пирамидальное расположение отвечает четырем одинаковым связям (сформированным с участием  $dsp^2$ -орбиталей) и одной, отличной от них, связи (с участием  $p_z$ -орбитали, направленной в вершину пирамиды).

Молекулы многих соединений неметаллов имеют строение в форме тригональной бипирамиды; с другой стороны, известно много частиц комплексных соединений со строением в виде квадратной пирамиды. Вместе с тем реальное строение молекул многих соединений нельзя просто отнести к геометрической

Таблица 6.2. Орбитали центрального атома, образующие гибридные орбитали

Тип гибридизация	Атомные орбитали
$sp, sp^2, sp^3$	$s + p^n$
$dsp^2$	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y$
$dsp^3$ <sup>a</sup>	$d_{z^2} + s + p_x + p_y + p_z$
$dsp^3$ <sup>b</sup>	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y + p_z$
$d^2sp^3$	$d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + s + p_x + p_y + p_z$

<sup>a</sup> Строение в форме тригональной бипирамиды. <sup>b</sup> Строение в форме квадратной пирамиды.

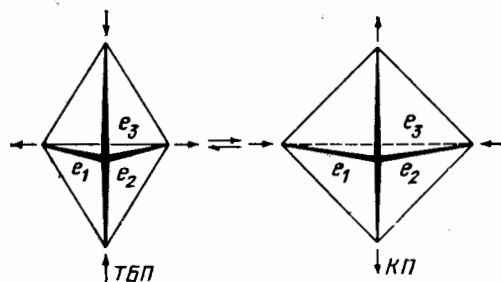


Рис. 6.16. Схема взаимного перехода между геометрическими формами тригональной бипирамиды (ТБП) и квадратной пирамиды (КП)

форме идеальной тригональной бипирамиды (ТБП) или идеальной квадратной пирамиды (КП). Показано, что существует непрерывный

ряд соединений, геометрия молекул которых изменяется от ТБП до КП (рис. 6.16) [28]. Постепенное изменение формы ТБП в форму КП количественно характеризуется значениями двугранных углов ( $e_1, e_2, e_3$ ) между плоскостями полиэдра. Так, двугранный угол  $e_3$  монотонно увеличивается до тех пор, пока не вырождается в основание квадратной пирамиды; также увеличиваются углы  $e_1$  и  $e_2$ , приближаясь к теоретическим углам ( $76^\circ$ ) в квадратной пирамиде. При обратном переходе КП  $\rightarrow$  ТБП ребро двугранного угла  $e_3$  (пунктирная линия для КП на рис. 6.16) вновь появляется как реальное ребро полиэдра, а углы  $e_1, e_2$  и  $e_3$  достигают одинакового значения в идеальной тригональной бипирамиде. В табл. 6.3 показаны примеры соединений с геометрией молекул, изменяющейся от идеальной ТБП до идеальной КП. Очевидно, что недостаточно указывать строение данной частицы с КЧ = 5 как отвечающее искаженной тригональной бипирамиде; необходимо знать вклад в геометрию молекулы обеих форм, например 60 % ТБП и 40 % КП. Экспериментальные данные, подобные данным табл. 6.3, позволяют оценить этот вклад.

Таблица 6.3. Изменение двугранных углов при переходе геометрической формы от ТБП к КП для ряда комплексов

Соединение	Двугранные углы (в градусах)		
	$e_1$	$e_2$	$e_3$
Идеальная ТБП	53,1	53,1	53,1
$[\text{CdCl}_5]^{3-}$	53,8	53,8	53,8
$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_5]^{2+}$	54,2	57,3	50,8
$\text{PPh}_5$	51,8	52,3	45,7
$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$	54,5	58,5	37,8
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3- a}$	62,7	68,6	32,2
$\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5$	70,2	70,2	15,6
$\text{SbPh}_5$	68,5	69,2	14,4
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3- a}$	75,0	79,4	0,3
Идеальная КП	75,7	75,7	0,0

<sup>a</sup> Существуют в разных окружениях противоионов (см. разд. 11.3).

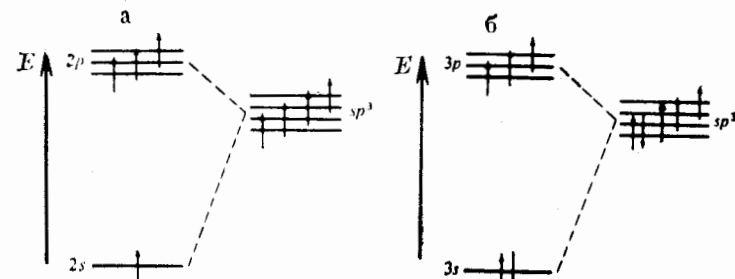


Рис. 6.17. Гибридизация  $sp^3$  для 2s- и 2p-орбиталей атома углерода (а) и для 3s- и 3p-орбиталей атома фосфора (б)

**Энергетика гибридизации.** При образовании гибридных орбиталей из атомных энергии гибридных орбиталей определяется как средневзвешенная величина из энергий атомных орбиталей.

В атоме углерода (рис. 6.17, а) энергия 2s- и 2p-орбиталей составляет соответственно  $-1878$  и  $-1028$  кДж/моль. Эти энергии отвечают рассчитанным значениям одноэлектронной энергии ионизации [29].

Энергия образующихся  $sp^3$ -гибридных орбиталей равна

$$E_{sp^3} = 1/4 (E_s + 3E_p) = 1/4 [-1878 + 3(-1028)] = -1240,5 \text{ кДж/моль.}$$

В молекуле метана при переходе из состояния  $2s^1 2p^3$  в гибридное состояние  $(2sp^3)^4$  (или  $2te^1 2te^1 2te^1 2te^1$ , т. е. по одному электрону на каждой гибридной  $te$ -орбитали) энергия не затрачивается\*, так как обе конфигурации имеют одинаковую общую энергию:

$$\sum E_{s+p^3} = [-1878 + 3(-1028)] = -4962 \text{ кДж/моль,}$$

$$\sum E_{te} = 4(-1240,5) = -4962 \text{ кДж/моль.}$$

Атом фосфора содержит как наполовину заполненные, так и полностью заполненные орбитали. Энергии орбиталей составляют  $E_s = -1806$  кДж/моль и  $E_p = -981$  кДж/моль, откуда энергия  $sp^3$ -гибридной орбитали равна

$$E_{sp^3} = 1/4 [-1806 + 3(-981)] = -1187 \text{ кДж/моль.}$$

Для негибридизованного атома фосфора ( $3s^2 3p^3$ ) имеем:

$$\sum E_{s+p^3} = [2(-1806) + 3(-981)] = -6555 \text{ кДж/моль.}$$

Для тетраэдрически ( $sp^3$ ) гибридизованных орбиталей атома фосфора ( $3te^2 3te^1 3te^1 3te^1$ ) энергия составит:

$$\sum E_{te} = 5(-1187) = -5935 \text{ кДж/моль.}$$

В этом случае на гибридизацию затрачено 620 кДж/моль, что приближенно отвечает энергии двух связей. Энергетическая

\* Энергия возбуждения здесь не учитывается.

Таблица 6.4. Валентные углы в молекулах водородных соединений элементов VA и VIA групп

Соединение	Валентный угол	Соединение	Валентный угол
NH <sub>3</sub>	106°47'	H <sub>2</sub> O	104°27'
PH <sub>3</sub>	93°30'	H <sub>2</sub> S	92°16'
AsH <sub>3</sub>	92°0'	H <sub>2</sub> Se	91°0'
SbH <sub>3</sub>	91°30'	H <sub>2</sub> Te	89°30'

разность между гибридизованным и негибридизованным состоянием атома фосфора представляет собой повышение энергии двух электронов на заполненной 3s-орбитали и понижение энергии электронов на 3p-орбиталях (рис. 6.17, б).

Учет энергетики гибридизации также важен при определении электронного строения молекулы, как и использование принципа наиболее выгодного перекрывания. Для иллюстрации рассмотрим образование гетероядерной двухатомной молекулы, например СО. Наиболее устойчивая гибридная орбиталь атома кислорода получает два электрона, которые становятся неподеленной парой этого атома, поскольку орбиталь энергетически слишком низкая и не может перекрываться с любой орбиталью атома углерода. Наоборот, в атоме углерода низшая sp-гибридная орбиталь\* подходит высшей по энергии гибридной орбитали атома кислорода для образования сильной σ-связи. Для этого должно произойти возбуждение единственного электрона на связывающей атомной орбитали углерода. Энергия возбуждения, или энергия гибридизации, больше, чем энергия, затрачиваемая на компенсацию при образовании сильной σ-связи. Следствием будет наличие свободной пары у атома кислорода на низкоэнергетической ненаправленной s-орбитали и свободной пары у атома углерода на высокоэнергетической направленной p-орбитали. Этим во многом определяется химическое поведение моноксида углерода.

Энергия гибридизации (частный случай энергии возбуждения) нередко становится определяющей в строении молекул. Например, найдено, что у водородных соединений элементов VA и VIA групп валентные углы заметно уменьшаются при переходе от первого элемента каждой группы к следующим (табл. 6.4). Энергетическим фактором, способствующим уменьшению углов, можно считать гибридизацию. Как рассчитано выше, на sp<sup>3</sup>-гибридизацию орбиталей атома фосфора требуется 620 кДж/моль. На основании этого энергетического барьера наиболее выгодным должно быть использование чистых p-орбиталей для образова-

ния связей, что позволит неподеленной паре электронов занять s-орбиталь. Противоположностью этой тенденции является отталкивание электронов, как связывающих, так и неподеленных, что благоприятствует тетраэдрической sp<sup>3</sup>-гибридизации орбиталей. Для элементов N и O из-за небольшого размера атомов преобладает отталкивание электронов. Для больших по размерам атомов, таких, как P, As, Sb, S, Se и Te, энергия гибридизации определяет преобладающий p-характер связывающих орбиталей.

Другим фактором, определяющим наиболее устойчивое расположение орбиталей, является изменение энергии связи при наличии гибридизации. Направленные «лепестки» sp-гибридных орбиталей перекрываются более эффективно, чем чистые s-, p- и d-орбитали, а повышенное перекрывание приводит к образованию более сильных связей. Так, центральный атом в молекуле может иметь гибридные орбитали с высокой энергией возбуждения, способные к сильному перекрыванию (орбитали с преимущественным, т. е. более чем 25 %-ным s-вкладом) и одновременно гибридные орбитали с низкой энергией возбуждения, способные только к слабому перекрыванию (орбитали с малым s-вкладом). Хорошим примером этого является молекула PCl<sub>5</sub>. Гибридизацию sp<sup>3</sup>d (ТБП) можно рассматривать как сумму частных гибридизаций p<sub>z</sub>d<sub>z<sup>2</sup></sub> и sp<sub>x</sub>p<sub>y</sub>. Первая (pd) приводит к формированию двух аксиальных связей, а вторая (sp<sup>2</sup>) — трех экваториальных, причем гибридные орбитали sp<sup>2</sup> образуют сильные связи, поэтому экваториальные связи P—Cl на 15 пм короче, чем более длинные и слабые аксиальные связи [30].

Если электроотрицательность заместителей у атома фосфора различна, как в соединениях PCl<sub>x</sub>F<sub>5-x</sub> или PR<sub>x</sub>F<sub>5-x</sub>, то согласно экспериментальным данным более электроотрицательный заместитель занимает аксиальную позицию, а менее электроотрицательный — экваториальную. Это пример выполнения правила Бента, по которому более электроотрицательные заместители предпочитают гибридные орбитали, имеющие меньший s-вклад, а более электроположительные заместители — гибридные орбитали, имеющие больший s-вклад [31]. Впоследствии это эмпирическое правило было доказано расчетами по методу МО [32].

Правило Бента хорошо иллюстрируют фторметаны. Так, в CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> угол между связями F—C—F меньше, чем 109,5° (орбитали атома C с малым s-вкладом), но угол H—C—H больше тетраэдрического (орбитали атома C с большим s-вкладом).

Правило Бента можно применять как альтернативу теории Гиллеспи. Предсказание правила Бента о том, что электроотрицательные заместители уменьшают валентные углы, сходно с понижением углового объема связывающей пары, которая сильно удерживается электроотрицательным заместителем. Орбиталь с высоким s-вкладом требует большего объема для образования связи. Так, кислород, вопреки его высокой электроотрицательности, требует для образования двойной связи с малой длиной и хорошим перекрыванием именно такую орбиталь.

\* Обозначение sp здесь не подразумевает гибрид с вкладом 50 % для s-орбитали, а некоторую гибридизацию типа s + p. Низшая гибридная орбиталь будет иметь больший s-вклад, высшая — больший p-вклад.

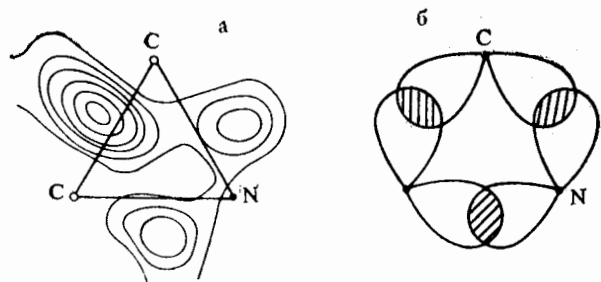


Рис. 6.18. Связи в трехчленном цикле [34]:

а — контурная диаграмма электронной плотности, б — перекрытие гибридных орбиталей

Механизм действия правила Бента до сих пор не совсем ясен. Правда, исключения наблюдаются редко, и в целом это правило является полезным инструментом в интерпретации строения молекул в неорганической и органической химии. Оно было применено для объяснения геометрического строения фторидов неметаллов [33].

**Изогнутые связи.** Понятие об изогнутых связях используется для объяснения следующих наблюдаемых явлений. Одно из них связано с напряжением кольца в небольших циклических молекулах. При уменьшении размеров кольца  $p$ -вклад в орбитали связей в кольце возрастает, а во внешних связях — уменьшается; минимум валентного угла при перекрытии чистых  $p$ -орбиталей (100%-ный вклад) составляет  $90^\circ$ . В трехчленных циклах орбитали не могут перекрываться под такими углами, и так называемые  $\sigma$ -связи оказываются асимметричными и прогибаются относительно осей связей. Изгиб связей (рис. 6.18) можно наблюдать экспериментально.

Второе явление — образование кратных связей углерод—углерод в алканах и алкинах. Например, двойная связь в этилене может рассматриваться как совокупность  $\sigma$ -составляющей, образованной перекрытием  $sp^2$ -гибридных орбиталей атомов углерода, и  $\pi$ -составляющей, образованной боковым перекрытием  $p$ -орбиталей (рис. 6.19). Альтернативный метод, предложенный Полингом [35], описывает атом углерода в насыщенных и ненасыщенных углеводородах, находящимся в  $sp^3$ -гибридизации. Согласно этому методу кратные связи образуются боковым перекрытием гибридных орбиталей; такие связи названы изогнутыми, или «банановыми», связями (рис. 6.20 и 6.21). Энергия таких связей меньше, чем  $\sigma$ -связей, но выше, чем чистых  $\pi$ -связей.

К сожалению, обе модели ( $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации) являются упрощенными, поскольку на практике наблюдаются значения валентных углов, отвечающие как первой, так и второй модели (т. е. они ближе к  $120^\circ$  или к  $109,5^\circ$ ), например в  $F_2C=CH_2$  угол  $F-C-F$  равен  $109,3^\circ$ , а в  $Cl_2C=CH_2$  угол  $Cl-C-Cl$  равен  $122^\circ$ . Показано, что при строгом квантовомеханическом описании оба метода приводят к одинаковым предсказаниям [36].

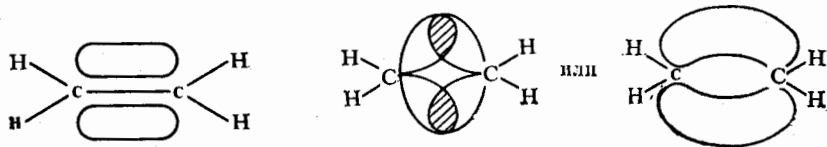
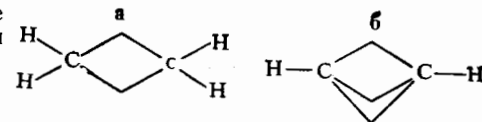


Рис. 6.19. Составляющие  $\sigma$  и  $\pi$  двойной связи  $C=C$  в этилене

Рис. 6.20. Изогнутые («банановые») связи в этилене

Рис. 6.21 Упрощенное изображение изогнутых связей в этилене (а) и ацетилене (б)



**Длина связей.** Одним из наиболее очевидных факторов, влияющих на расстояние между двумя атомами в молекуле, является кратность связи. Одинарные связи всегда длиннее, чем двойные или тройные, например  $C-C$  154 пм,  $C=C$  134 пм и  $C\equiv C$  120 пм;  $N-N$  145 пм,  $N=N$  125 пм и  $N\equiv N$  110 пм;  $O-O$  148 пм и  $O=O$  121 пм.

Для углерода Полинг вывел следующее эмпирическое соотношение между длиной связи ( $D$ , пм) и ее кратностью ( $n$ ) [35]:

$$D_n = D_1 - 71 \lg n, \quad (6.1)$$

причем это соотношение пригодно не только для целых, но и для дробных значений  $n$ . Отсюда можно определить кратность связи в зависимости от ее длины. Длины связей, образованных атомами других элементов, также подчиняются выражению (6.1), например длины связей  $W-W$  (рис. 6.22). Длина связи зависит от типа гибридизации; например длина связей  $C-C$  пропорциональна  $p$ -вкладу (рис. 6.23). Другими словами, повышение  $s$ -вклада в гибридные орбитали усиливает их перекрытие, увеличивает силу образовавшейся связи и, таким образом, делает связь более короткой.

Связи имеют тенденцию к укорачиванию пропорционально разности электроотрицательностей партнеров. Так, экспериментально определенная длина связи в  $HF$  составляет 91,8 пм вместо ожидаемого по теории значения 108 пм.

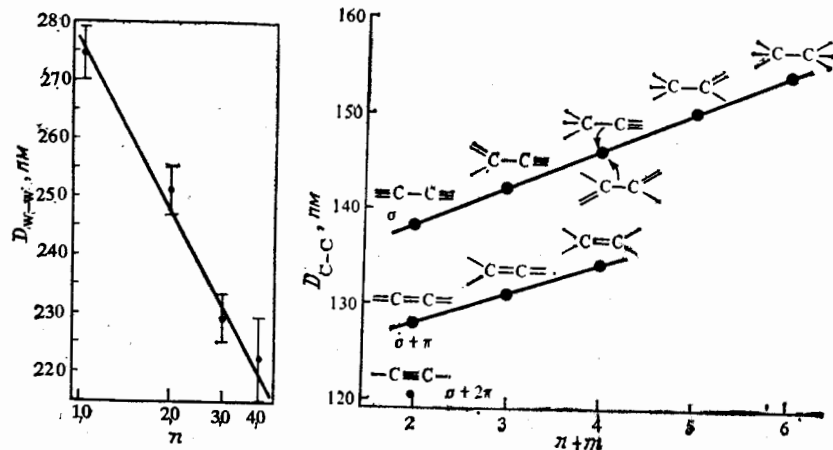


Рис. 6.22. Зависимость длины связи  $W-W$  от порядка связи  $n$ . Значения  $n$  на оси абсцисс проставлены по логарифмической шкале

Рис. 6.23. Длина связи  $C-C$  как функция гибридизации орбиталей левого атома  $C(sp^n)$  и правого атома  $C(sp^m)$

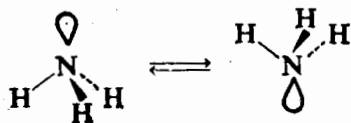
**Экспериментальные методы определения строения веществ.** Перечень физических методов определения строения и их характеристика приведены в табл. 6.5. Подробное описание физических методов изучения строения веществ в рамках данной книги невозможно (этому вопросу посвящена специальная литература [37—40]).

### 6.3. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одно из основных отличий между органической и неорганической химией заключается в той роли, которую играют в них строение и реакционная способность молекулы. Структурная органическая химия относительно проста и основана на гибридных состояниях  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  атомных орбиталей углерода. Следовательно, наиболее интересный аспект органической химии — это механизмы реакций.

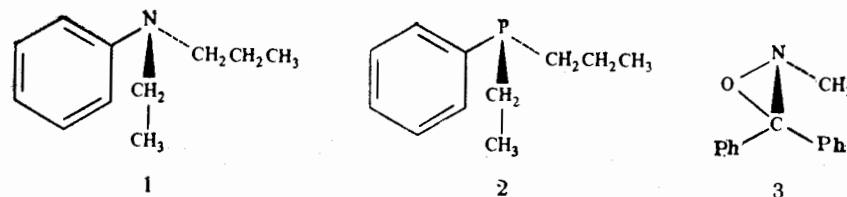
Неорганическая химия рассматривает множество геометрических молекулярных форм даже для соединений одного элемента. Поэтому неорганическая химия была и в большей степени остается областью химии, в которой основное внимание уделяется строению реагентов и продуктов, без исследования путей превращения первых во вторые. Причина тому — малое число однозначных данных по механизмам реакций. Однако в последнее время ситуация меняется. Внимание исследователей все более концентрируется на том, как неорганическая молекула изменяется и реагирует. Большинство таких исследований проведено с использованием комплексных соединений и обсуждается в разд. 11, но несколько реакций с участием простых ковалентных веществ описано ниже.

**Атомная инверсия.** Рассмотрим инверсию атомов водорода в молекуле аммиака относительно атомов азота:



Можно показать, что этот процесс не является химической реакцией в узком смысле, так как «продукт» идентичен «реагенту» и при этом не разрываются и не образуются связи\*. Однако изучение этого процесса представляет интерес для органической химии. Так, трехзамещенные амины и фосфины, молекулы которых не совмещаются с их зеркальным отражением (хираль-

\* Очевидно, тот же результат можно получить в результате отрыва атома водорода от атома азота и последующей их рекомбинации с образованием противоположной конформации молекулы аммиака. Подробнее см. в [42].



ные молекулы), потенциально оптически активны и, по крайней мере теоретически, возможно разделение энантиомеров. Рацемизация оптически активных изомеров может происходить по механизму инверсии. Энергетический барьер, необходимый для инверсии, сильно зависит от природы центрального атома и его заместителей, например, для пропилфенилэтилфосфина (2) он достаточно большой ( $\approx 120$  кДж/моль). Поэтому возможно и разделение его оптических изомеров и их рацемизация. Однако барьер инверсии для большинства аминов низок ( $\approx 40$  кДж/моль для пропилфенилэтиламина и  $\approx 25$  кДж/моль для аммиака), и оптические изомеры не могут быть разделены, потому что рацемизация осуществляется быстрее, чем разделение. Для идентификации оптических изомеров в рацематной смеси и изучения скорости взаимопревращения энантиомеров следует обратиться к спектроскопическим методам. Если энергетический барьер инверсии лежит в интервале 20—100 кДж/моль, лучшим методом изучения изомеров является ядерный магнитный резонанс. Переходное состояние, возникающее в ходе атомной инверсии, будет отвечать плоскому окружению центрального атома, а энергетический барьер инверсии будет зависеть от того, насколько легко молекулу можно вывести из ее основного состояния. Следовательно, можно ожидать, что такие напряженные циклы, как соединение 3, будут менее подвержены инверсии (барьер 145 кДж/моль). Меньшие углы между связями в фосфинах, чем в соответствующих аминах, требуют больше энергии для перехода в плоское состояние, следовательно, для фосфинов характерна большая оптическая устойчивость. Наличие электроноакцепторных заместителей повышает высоту барьера, а электронодонорные группы уменьшают его.

**Псевдображение по Берри.** Известно, что в  $PF_5$  атомы фтора неразличимы методом ЯМР ( $^{19}F$ ), поскольку они быстро обмениваются друг с другом. Механизм этого обмена тесно связан с атомной инверсией. Полагают, что он включает превращение молекулы  $PF_5$  из основного состояния в форме ТБП в переходное состояние в форме КП и снова превращение в ТБП (рис. 6.24). Этот процесс приводит к полному перемешиванию экваториальных и аксиальных атомов фтора, но так как это осуществляется быстрее за меньший промежуток времени, чем быстрое действие метода ЯМР, то все атомы фтора кажутся идентичными. Подобное явление называется псевдображением по Берри [43]. Вследствие близости значений энергии молекул в



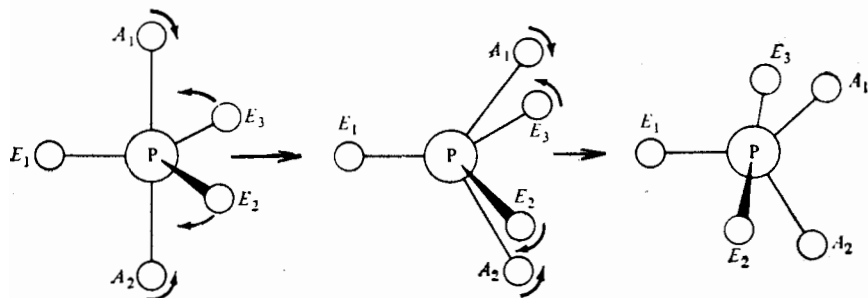


Рис. 6.24. Псевдowращение по Берри соединений  $PR_5$ :

$A_1, A_2$  — аксиальные позиции.  $E_1, E_2$  и  $E_3$  — экваториальные позиции исходной формы тригональной бипирамиды

форме ТБП и КП процесс может происходить очень легко (см. рис. 6.16). Это и наблюдается на практике, о чем свидетельствуют промежуточные значения двугранных углов при переходе геометрии молекулы от ТБП к КП (см. табл. 6.3).

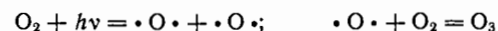
Замещение атомов X на алкильные группы R в  $PF_5$  приводит к тому, что образующееся соединение  $PR_2F_3$  не способно к псевдowращению. Действительно, если одна алкильная группа R замещает атом фтора, то она занимает одну из экваториальных позиций, что не препятствует быстрому обмену двух аксиальных и двух экваториальных атомов фтора в  $PRF_4$ . Наличие уже двух групп R в  $PR_2F_3$  делает молекулу негибкими, и обмен между тремя оставшимися атомами фтора не происходит. В соответствии с рис. 6.24 при псевдowращении  $PRF_4$  группа R может оставаться в позиции  $E_1$  до и после псевдowращения. В молекуле  $PR_2F_3$  одна из групп R должна занять либо позицию  $E_2$ , либо  $E_3$ , т. е. после псевдowращения она окажется в неблагоприятной (для заместителя с низкой электроотрицательностью) аксиальной позиции. Очевидно, разность в энергии молекул с экваториальным и аксиальным размещением группы R достаточна, чтобы воспрепятствовать псевдowращению.

**Нуклеофильное замещение.** В органической стереохимии известно вальденовское обращение, т. е. изменение стереохимического окружения атома углерода ( $KЧ = 4$ ) посредством нуклеофильной атаки, например, алкилгалогенидов гидроксид-ионами. Многие реакции с участием неорганических молекул протекают по этому механизму [44]. Напротив, диссоциативный механизм реакций с образованием промежуточных карбониевых ионов неизвестен для соединений аналогов углерода — кремния и германия, а также для фосфора и др. Это различие приписывается наличию *d*-орбиталей у атомов этих элементов.

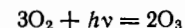
**Радикальные реакции.** Большинство реакций, с которыми имеют дело в лабораторной практике, является взаимодействием молекул и ионов. Однако в воздушной атмосфере протекает много реакций по свободнорадикальному механизму, инициируе-

мых солнечным светом. В настоящее время одной из наиболее важных и дискуссионных реакций, происходящих в атмосфере, является реакция с участием стратосферного озона.

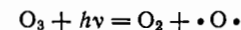
Земля экранирована от высокоэнергетического излучения в дальней УФ-области атмосферным кислородом. УФ-излучение ( $\lambda < 242$  нм) «раскалывает» молекулу кислорода с образованием свободных радикалов (атомов кислорода), которые затем могут атаковать молекулы кислорода с образованием озона:



Суммарная реакция имеет вид

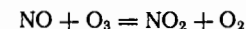


Этот процесс, с одной стороны, предохраняет Землю от высокоэнергетической коротковолновой УФ-радиации, а с другой — является источником озона, который поглощает радиацию с несколько большей длиной волны (220—320 нм) и умеренно высокой энергией в результате процесса:

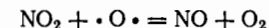


Продукты этой реакции могут рекомбинироваться, как показано выше, в результате чего озон регенерируется, а энергия УФ-излучения понижается до уровня тепловой энергии. Атомы кислорода могут также рекомбинироваться с образованием молекул кислорода, тем самым понижая концентрацию озона. Возникает равновесие между процессами разрушения озона и его образования, и, таким образом, при нормальных условиях концентрация озона остается постоянной.

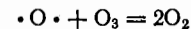
Концентрация озона может искусственно понижаться из-за полетов сверхзвуковых самолетов в стратосфере. При работе двигателей таких самолетов образуются оксиды азота. Один из этих продуктов — монооксид азота реагирует с озоном:



Диоксид азота, в свою очередь, может реагировать со свободными радикалами — атомами кислорода, предотвращая тем самым их взаимодействие с молекулярным кислородом для регенерации озона:



Это приводит к превращению части озона в кислород:

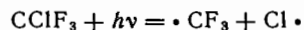


Таким образом, оксиды азота действуют как катализаторы разложения озона. Противники использования сверхзвукового воздушного транспорта именно этими процессами обосновывают возможное уменьшение концентрации озона в атмосфере и указывают на непредсказуемые последствия этого явления для жизни на Земле.

Разрушение озона может вызываться и другими веществами, например фторхлоруглеводородами, широко используемыми как пропелленты аэрозольных баллонов и как хладагенты. Они чрезвычайно устойчивы в окружающей



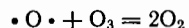
среде, кроме верхних слоев атмосферы, где подвергаются фотолизу ( $\lambda = 190 - 220 \text{ нм}$ ):



Свободный радикал — атом хлора может взаимодействовать с озоном, а продукт (ClO) — с атомным кислородом:



в результате чего содержание озона уменьшается:



При этом атомный хлор регенерируется и действует как катализатор основной реакции. Установлено, что такие процессы в три раза более эффективны при разрушении озонового слоя, чем реакции с участием оксидов азота.

### Контрольные вопросы

6.1. Предскажите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц:

а)  $\text{BeBr}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{AsS}_4^{3-}$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{PSF}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{SF}_3^+$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $[\text{PbCl}_6]^{2-}$

б)  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $(\text{NO}_2)\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{S}(\text{S})\text{F}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{TeO}_5^{2-}$

в)  $\text{NO}_2^+$ ,  $(\text{CN})\text{F}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $[\text{GaCl}_4]^-$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{SOF}_2^+$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HOF}$ ,  $\text{XeF}_5^+$

г)  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}(\text{P})\text{H}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{CSCl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PBr}_4^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{S}^+$ ,  $\text{BrF}_2^+$ ,  $\text{SeF}_4$ ,  $\text{XeO}_6^{4-}$ ,  $[\text{BrF}_4]^-$

д)  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $(\text{NO})\text{Br}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{ICl}_2^+$ ,  $\text{XeF}_3^+$ ,  $[\text{SbF}_6]^{2-}$

6.2. Объясните, почему один из свободных радикалов,  $\text{CH}_3$  или  $\text{CF}_3$ , является почти плоским, а другой заметно пирамидальным.

6.3. Предскажите геометрическую форму анионов  $[\text{AF}_6]^-$ , где А — галкоген.

6.4. По данным рис. 6.22 выведите уравнение для вольфрама, аналогичное выражению (6.1) для углерода.

6.5. Предскажите длину связи С—С в бензоле. Результат сравните с табличным значением (см. Приложение 3).

6.6. Используя правило Бента (см. разд. 6.2), предскажите, будут ли валентные углы Н—С—Н в молекуле  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  больше или меньше тетраэдрического угла.

6.7. Рассмотрите геометрическую форму молекулы  $\text{ClO}_2\text{F}_3$  и определите число возможных изомеров. Укажите, какой изомер будет наиболее устойчивым. По данным Приложения 2 установите точечную симметрию каждого изомера.

6.8. Строение димера  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  показано на рис. 6.1,з. Обсудите строение молекул  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Al}_2\text{I}_6$ . Покажите, что строение твердого  $\text{Al}_2\text{I}_6$  ближе к  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , чем к  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Почему не существует димер  $\text{Al}_2\text{F}_6$ ?

6.9. Предскажите геометрическую форму молекул  $\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)_3$  и  $\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{CF}_3)_2$ . Можно ли ожидать, что эти молекулы подвергаются псевдоповороту по Берри?

6.10. Определите, в какой из молекул,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  или  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , на атомах водорода будет больший положительный эффективный заряд.

6.11. Сделайте все возможные предположения о строении а) молекулы  $\text{TlCl}$ , б) твердого  $\text{TlCl}$ .

6.12. По данным рис. 6.18 определите возможный тип гибридизации орбиталей атомов С и N.

## 7. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

### 7.1. РАДИУСЫ АТОМОВ И МЕЖЪЯДЕРНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛАХ

Межъядерные расстояния внутри и между молекулами в принципе можно определить суммированием радиусов соответствующих атомов, значения которых приведены в многочисленных справочниках. Трудность заключается в выборе значения радиуса, поскольку понятие о радиусе атома не однозначно, а его значение зависит от способа расчета. Существуют понятия о радиусах несвязанных и связанных атомов, а среди последних — о радиусах ионных, ковалентных, ван-дер-ваальсовых и др. Обсудим понятия о ван-дер-ваальсовых, ионных и ковалентных радиусах атомов и взаимосвязь между ними.

**Ван-дер-ваальсовы радиусы.** Если два атома некоторого благородного газа с нулевой кинетической энергией подвести друг к другу, то они «слипнутся». Сила, удерживающая их вместе, — это слабое дисперсионное притяжение (эффект Лондона, см. разд. 7.2), точно уравновешенное силой отталкивания заполненных энергетических уровней. В этом случае половина межъядерного расстояния может быть приписана каждому из атомов; она определяет радиус валентно-несвязанного атома, или ван-дер-ваальсов радиус. Так, твердый аргон (рис. 7.1) состоит из атомов аргона, расположенных на расстоянии 380 пм, следовательно, значение ван-дер-ваальсова радиуса для аргона равно 190 пм.

Значение ван-дер-ваальсова радиуса атома данного элемента зависит от природы вещества и может изменяться под влиянием внешних воздействий (например, сжатия вещества). Так, в тетрафториде ксенона  $\text{XeF}_4$  ван-дер-ваальсов радиус атома ксенона составляет  $\approx 170$  пм, а в твердом ксеноне он равен 218 пм\*. Радиус атома ксенона в  $\text{XeF}_4$  уменьшается из-за смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому фтора и последующего сближения заряженных атомов  $\text{Xe}^{\delta+}$  и  $\text{F}^{\delta-}$ .

\* В молекуле  $\text{XeF}_4$  атомы ксенона не соприкасаются друг с другом. Ван-дер-ваальсов радиус ксенона рассчитывают вычитанием ван-дер-ваальсова радиуса фтора (150—160 пм) из значения кратчайшего расстояния между атомами ксенона и фтора, находящимися в соседних молекулах (320—330 пм) [2].

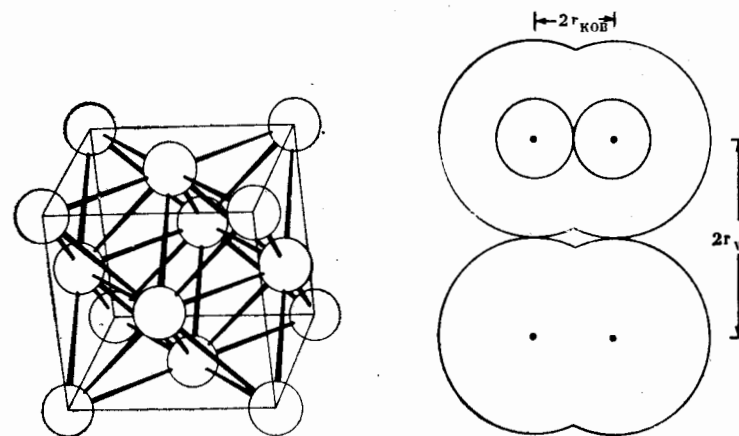


Рис. 7.1. Элементарная ячейка твердого аргона [1]

Рис. 7.2. Ван-дер-ваальсов и ковалентный радиусы атома фтора в молекуле  $\text{F}_2$

Таблица 7.1. Ван-дер-ваальсовы  $r_W$  и ковалентные  $r_{ков}$  радиусы атомов

Z	Элемент	$r_W$ [3], пм	$r_{ков}$ [4], пм	Z	Элемент	$r_W$ [3], пм	$r_{ков}$ [4], пм
1	H	120 [6]—145 [7]	37	29	Cu	140	—
2	He	180 [8]	(32) <sup>a</sup>	30	Zn	140	120
3	Li	180	134	31	Ga	190	120
4	Be	—	125	32	Ge	—	122
5	B	—	90	33	As	—	122
6	C	165 [7]—170	77	34	Se	190	117
7	N	155	75	35	Br	180—200	114
8	O	150	73	36	Kr	200 [8]	110
9	F	150—160	71	46	Pd	160	—
10	Ne	160 [8]	(69) <sup>a</sup>	47	Ag	170	—
11	Na	230	154	48	Cd	160	—
12	Mg	170	145	49	In	190	—
13	Al	—	130	50	Sn	220	140
14	Si	210	118	51	Sb	—	143
15	P	185	110	52	Te	210	135
16	S	180	102	53	I	195—212	133
17	Cl	170—190	99	54	Xe	220 [8]	130
18	Ar	190 [8]	(97) <sup>a</sup>	78	Pt	170—180	—
19	K	280	196	79	Au	170	—
25	Mn	—	139 [9]	80	Hg	150	—
26	Fe	—	125 [10]	81	Tl	200	—
27	Co	—	126 [10]	82	Pb	200	—
28	Ni	160	121 [11] <sup>б</sup> , 116 [12] <sup>в</sup>	86	Rn	—	(145)
				92	U	190	—

<sup>a</sup> Значения в скобках для благородных газов, не известных в форме соединений, получены экстраполяцией по значениям их ближайших соседей — неметаллов в Периодической системе из данных [5]. <sup>б</sup> Для тетраэдрического окружения. <sup>в</sup> Для плоскочувратного окружения.

В табл. 7.1 приведены значения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов некоторых элементов. Несмотря на то, что ван-дер-ваальсовы радиусы не являются постоянными и зависят от окружения атома, их значения могут быть использованы для расчета межъядерных расстояний между валентно-несвязанными атомами.

**Ионные радиусы.** Принципиальное различие между ионными (см. разд. 3.4) и ван-дер-ваальсовыми радиусами обусловлено неодинаковыми силами притяжения между ионами и между несвязанными атомами при одинаковых силах отталкивания. Например, межионное расстояние в кристалле LiF определяется уравновешенными между собой силами отталкивания гелиевой (для Li<sup>+</sup>) и неоновой (для F<sup>-</sup>) электронных оболочек и силами притяжения ионов Li<sup>+</sup> и F<sup>-</sup>. Энергия притяжения для Li<sup>+</sup> и F<sup>-</sup> превышает 400 кДж/моль, а энергия дисперсионного притяжения для He и Ne составляет всего порядка 4 кДж/моль (при одинаковых энергиях отталкивания). Поэтому в кристалле LiF межионное расстояние оказывается значительно меньшим (201 пм), чем рассчитанное простым суммированием ван-дер-ваальсовых радиусов атомов He и Ne (340 пм).

**Ковалентные радиусы.** Межъядерное расстояние в молекуле фтора (142 пм) значительно меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (рис. 7.2). Различие обусловлено тем, что атомные орбитали фтора при образовании связи F—F сильно перекрываются, тогда как межмолекулярное перекрывание почти невозможно из-за увеличения энергии отталкивания с уменьшением расстояния. Можно предположить, что равновесное межъядерное расстояние в молекуле F<sub>2</sub> будет таким, при котором имеет место макси-

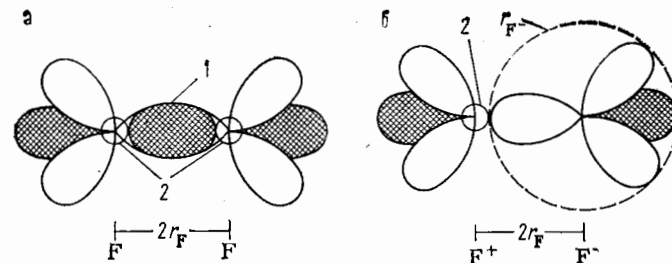


Рис. 7.3. Молекула F<sub>2</sub> с ковалентной связью F—F (а) и гипотетическая ионная молекула F<sup>+</sup>F<sup>-</sup> (б):

1—область перекрывания атомных орбиталей; 2—внутренние (гелиевые) оболочки атомов фтора

мальное перекрывание атомных орбиталей, т. е. их полное совмещение в пространстве. При этом в молекуле F<sub>2</sub> атомы фтора полностью «сольются», и межъядерное расстояние станет равным нулю. Очевидно, что этого не произойдет вследствие взаимного отталкивания ядер фтора и внутренних электронных оболочек обоих атомов (рис. 7.3, а). Предположим, что молекула F<sub>2</sub> состоит из катиона F<sup>+</sup> и аниона F<sup>-</sup> (рис. 7.3, б). Радиус гелиевой оболочки\* может быть оценен по методу Полинга для катиона F<sup>7+</sup>. Тогда расстояние F<sup>+</sup>—F<sup>-</sup> должно составить 7 + 136 = 143 пм, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 142 пм. Соответствующие значения (расчетные и экспериментальные) для других галогенов составляют 207 и 199 (хлор), 234 и 228 (бром), 266 и 267 пм (иод), и можно сделать вывод, что ковалентные радиусы атомов зависят, главным образом, от размеров внутренней электронной оболочки.

В табл. 7.1 приведены значения ковалентных радиусов, рассчитанные как половина длины гомоатомной связи. Во многих случаях измерить длину одинарной гомоатомной связи невозможно, и значение ковалентного радиуса атома элемента А получено вычитанием ковалентного радиуса атома элемента В из длины гетероатомной связи А—В.

Значения ковалентных радиусов, приведенные в табл. 7.1, удовлетворительно аддитивны, и длина ковалентной связи А—В в молекуле АВ может быть с достаточной точностью рассчитана как  $l_{AB} = r_A + r_B$ . Некоторые расчетные значения  $l_{AB}$  приведены в табл. 7.2. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными.

\* Размеры иона F<sup>+</sup> определяются в основном радиусом гелиевой оболочки 1s<sup>2</sup> (в ионе F<sup>7+</sup>), если не учитывать малопроникающих 2s- и 2p-электронных облаков.

Таблица 7.2. Расчетные и экспериментальные значения длины  $l_{AB}$  связей в некоторых молекулах

Молекула	Связь	$l_{AB}$ , пм		Молекула	Связь	$l_{AB}$ , пм	
		расч.	эсп.			расч.	эсп.
HF	H—F	108	92	ICl	I—Cl	232	232
HCl	H—Cl	136	128	CH <sub>4</sub>	H—C	114	109
HBr	H—Br	151	142	CF <sub>4</sub>	C—F	148	136
HI	H—I	170	161	CCl <sub>4</sub>	C—Cl	176	176
ClF	Cl—F	170	163	CBr <sub>4</sub>	C—Br	191	194
BrF	Br—F	185	176	Cl <sub>4</sub>	C—I	210	215
BrCl	Br—Cl	213	214				

В молекулах с несколькими крупными атомами-заместителями вокруг большого центрального атома (СВг<sub>4</sub>, СI<sub>4</sub>) взаимное отталкивание заместителей приводит к удлинению связи. Для других молекул аддитивность радиусов гораздо хуже. Например, длины связей Н—Н и F—F равны соответственно 74 и 142 пм, а ковалентные радиусы атомов Н и F 37 и 71 пм, однако длина связи в молекуле HF не 37 + 71 = 108 пм, а 92 пм. Если принять, что радиус атома постоянен, то радиус атома Н в HF составит лишь 92 — 71 = 21 пм вместо 37 пм. С другой стороны, маловероятно предположение, что размеры атома F в молекуле HF меньше, чем в молекуле F<sub>2</sub>. По-видимому, правильное допустить уникальность атома водорода, который не имеет внутренней отталкивающей электронной оболочки, определяющей бы его ковалентный радиус. При образовании связи протон частично проникает в электронное облако другого атома, поэтому длина связи будет определяться соотношением сил притяжения электрон — ядро и отталкивания ядро — ядро.

Другое широко распространенное отклонение ковалентных радиусов от аддитивности обусловлено влиянием различия в электроотрицательности связанных атомов. Обычно длина связи между электроположительным и электроотрицательным атомами несколько короче, чем длина, получаемая расчетом по известным ковалентным радиусам. Шумейкер и Стивенсон предложили следующее соотношение для расчета длины связи А—В в молекуле АВ [12]:

$$l_{AB} = r_A + r_B - 9 \Delta\chi,$$

где  $\Delta\chi$  — разность значений электроотрицательности атомов А и В.

Уэллс [13] отметил недостаточность этого уравнения, а Полинг [14] предложил поправки, повышающие его точность.

Прочность гетероатомных полярных связей на практике почти всегда выше, чем это следует из расчетов на основе соответствующих гомоатомных связей, на значение энергии ионного резонанса (см. разд. 4.7). Поэтому в молекуле АВ атомы связаны более жестко и имеют несколько меньшие размеры по сравнению с их состоянием в молекулах АА и ВВ, которые служили основой для расчета  $r_A$  и  $r_B$ . В первом приближении энергия ионного резонанса обусловлена энергией квазионного связывания (энергия Маделунга), т.е. наличием эффективных зарядов на атомах, образующих связь, например  $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ ,  $E = -\delta^+\delta^-(4\pi\epsilon_0 l)$ .

Эффективный заряд на многовалентном атоме всегда увеличивается при введении в молекулу дополнительных заместителей с высокой электроотрицательностью. Так, эффективный заряд на атоме углерода в молекуле CF<sub>4</sub> значительно выше, чем в молекуле CH<sub>3</sub>F, и поэтому наблюдается последовательное увеличение длины связи С—F по ряду CF<sub>4</sub> (132,3 пм), CHF<sub>3</sub> (133,2 пм), CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (135,8 пм), CH<sub>3</sub>F (139,1 пм).

## 7.2. ТИПЫ И ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**Ион-дипольное взаимодействие** [15, 16]. Для молекулярного диполя — двух равных и противоположных по знаку зарядов  $q^{\pm}$ , разделенных расстоянием  $r'$ , дипольный момент равен  $\vec{\mu} = qr'$ . В электрическом поле диполь стремится ориентироваться параллельно градиенту поля. Если поле создается ионом, диполь ориентируется к этому иону за счет притяжения разноименных зарядов (рис. 7.4, а). Потенциальная энергия ион-дипольного взаимодействия определяется соотношением

$$E = -\frac{|Z^{\pm}| \vec{\mu}}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (7.1)$$

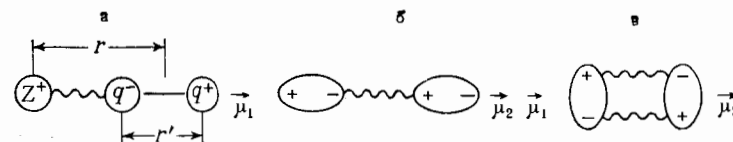


Рис. 7.4. Схема взаимодействия ион-диполь (а) и диполь-диполь (б, в)

где  $Z^{\pm}$  — заряд иона;  $r$  — расстояние между геометрическими центрами иона и диполя.

Ион-дипольное взаимодействие подобно притяжению ионов, за исключением того, что оно более чувствительно к расстоянию ( $1/r^2$  вместо  $1/r$ , см. разд. 3.2) и энергия его всегда меньше вследствие неполного разделения зарядов в ковалентном диполе. Такое взаимодействие проявляется, например, при образовании сольватов ионов (гидратов ионов — в водном растворе) в процессе растворения и диссоциации ионных кристаллов в полярном растворителе, например  $Na(H_2O)_x^+$  и  $F(H_2O)_y^-$  в водном растворе NaF. Подобные сольваты (гидраты) многих катионов металлов и некоторых анионов имеют вполне определенный состав в первой зоне сольватации (гидратации), например  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  в воде и  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  в жидком аммиаке. Для описания таких сольватов используется электростатическая теория кристаллического поля (см. разд. 10).

**Диполь-дипольное взаимодействие.** Для взаимодействия двух диполей\* энергия притяжения между ними (энергия Кeesома) выражается соотношением

$$E_K = -\frac{2\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (7.2)$$

Эта энергия соответствует осевому расположению диполей (рис. 7.4, б). Возможно также боковое притяжение диполей (рис. 7.4, в); это расположение будет наиболее устойчивым, если молекулы не слишком объемистые. Можно показать, что энергии, отвечающие обоим вариантам взаимного расположения дипольных молекул, одинаковы, если один диаметр эллипса (в условном изображении диполя) в 1,12 раза больше другого. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул ( $RT = 2,5$  кДж/моль при комнатной температуре); обычно это имеет место в твердых и жидких веществах. При повышении температуры, а также в газовой фазе начинает преобладать энергия теплового движения, и взаимодействия диполь-диполь не происходит. Диполь-дипольное взаимодействие слабее, чем ион-дипольное, и в большей степени зависит от расстояния между взаимодействующими диполями ( $1/r^3$ ). Диполь-дипольное

\* Этот вид взаимодействия часто называют ориентационным притяжением, или эффектом Кeesома. — Прим. ред.

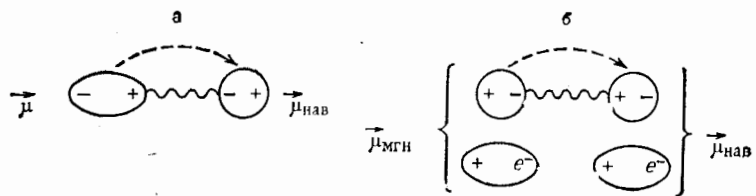


Рис. 7.5. Схема взаимодействия постоянной диполь — наведенный диполь (а) и мгновенный диполь — наведенный диполь (б).  
Пунктирная стрелка означает наведение диполя в неполярной молекуле

взаимодействие проявляется в таких полярных жидкостях, как вода и фтороводород.

**Взаимодействие постоянный диполь-наведенный диполь.** Если заряженная частица (ион) приближается к неполярной молекуле, то электронное облако молекулы искажается точно так же, как под действием катиона искажается электронное облако аниона (см. правила Фаянса в разд. 4.5). Это явление — поляризация нейтральной частицы (наведение диполя) под действием внешнего поля происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости  $\gamma$ . Энергия притяжения между ионом и наведенным диполем описывается выражением

$$E = - |Z^{\pm}|^2 \gamma / (2r^4). \quad (7.3)$$

Аналогично, постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле (рис. 7.5, а). Затем постоянный и наведенный диполи взаимодействуют\*; энергия притяжения между ними (энергия Дебая) определяется выражением

$$E_{\text{Д}} = - 2\vec{\mu}_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6, \quad (7.4)$$

где  $\vec{\mu}_{\text{нав}}$  — момент наведенного диполя.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями, так как энергия такого взаимодействия пропорциональна  $1/r^6$ . Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

**Взаимодействие мгновенный диполь-наведенный диполь.** В результате кратковременного неравновесного распределения электронов в неполярных частицах могут возникать мгновенные диполи, способные индуцировать диполи в других неполярных частицах. Это явление можно описать также синхронизацией движения электронов в двух неполярных молекулах, при которой отталкивание электрон-электрон будет минимальным, а притя-

\* Этот вид взаимодействия часто называют индукционным притяжением, или эффектом Дебая. — Прим. ред.

жение ядро-электрон — максимальным. Затем мгновенный диполь и наведенный (также на мгновение) диполь притягиваются\* (рис. 7.5, б). Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) дается соотношением

$$E_{\text{Л}} = - 2\vec{\mu}_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6, \quad \text{или} \quad E_{\text{Л}} = - 3I^2 \gamma^2 / (4r^6), \quad (7.5)$$

где  $\vec{\mu}_{\text{мгн}}$  — момент мгновенного диполя;  $I$  — энергия ионизации электронов частицы с мгновенным диполем.

Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими (энергия пропорциональна  $1/r^6$ ) и самыми слабыми из всех химических сил межмолекулярного притяжения. Значения энергии такого притяжения зависят от размеров частиц и числа электронов, участвующих в наведенных диполях. Например, температура кипения жидкого водорода повышается с увеличением размеров молекул от дидротия  $\text{H}_2$  к дидеитерию  $\text{D}_2$  и дитритию  $\text{T}_2$  — 20, 23 и 25 К соответственно, а температуры кипения фторированных углеводородов выше, чем у исходных углеводородов, так как атомы фтора прочнее удерживают электроны и уменьшают поляризуемость молекул.

**Межмолекулярное отталкивание.** Этот вид взаимодействия обусловлен отталкиванием атомных ядер разных молекул (для малых по размерам молекул  $\text{H}_2$ ) или, в общем случае, отталкиванием внутренних электронов. Энергия отталкивания дается выражением

$$E = + k/r^n, \quad (7.6)$$

где  $k$  — постоянная отталкивания;  $n$  принимает различные целые значения, например для ионных кристаллов  $n = 5 - 12$ .

Функция Леннарда — Джонса, используемая для описания притяжения и отталкивания молекул, часто называется 6/12-функцией, поскольку энергия притяжения в ней пропорциональна  $1/r^6$ , а энергия отталкивания —  $1/r^{12}$ . Таким образом, силы межмолекулярного отталкивания действуют только на очень малых расстояниях.

Энергия всех видов невалентного, межмолекулярного притяжения (диполь-диполь, диполь — наведенный диполь, мгновенный диполь — наведенный диполь) и межмолекулярного отталкивания называется энергией межмолекулярного взаимодействия по Ван-дер-Ваальсу и представляет собой алгебраическую сумму энергий отдельных взаимодействий, возможных для данной системы. Интерпретация химических явлений требует наличия некоторого опыта и химической интуиции. В одних случаях наиболее слабыми химическими силами можно пренебречь, в других нельзя. Так, температура кипения жидкого ксенона определяется взаимодействием атомов ксенона по типу мгновенный диполь — наведенный диполь при полном отсутствии всех других

\* Этот вид взаимодействия часто называют дисперсионным притяжением, или эффектом Лондона. — Прим. ред.

Таблица 7.3. Относительный вклад различных видов межмолекулярного притяжения в энергию притяжения молекул \*

Вещество	Диполь- ный момент, Д	$E_K, \%$	$E_D, \%$	$E_L, \%$	Вещество	Диполь- ный момент, Д	$E_K, \%$	$E_D, \%$	$E_L, \%$
Хе	0	0	0	100	HCl	1,08	14,4	4,2	81,4
СО	0,11	0,005	0,084	99,911	NH <sub>3</sub>	1,46	44,9	5,3	49,8
HI	0,42	0,09	0,44	99,47	H <sub>2</sub> O	1,86	76,9	4,1	19,0
HBr	0,79	3,33	2,18	94,49					

\*  $E_K + E_D + E_L = 100 \%$  энергии притяжения молекул.

сил. Свойства же веществ с сильно полярными молекулами, наоборот, объясняются большим взаимодействием постоянных диполей (табл. 7.3).

Все виды межмолекулярного взаимодействия являются короткодействующими, их энергия пропорциональна от  $1/r^2$  для притяжения ион-диполь до  $1/r^6$  для притяжения мгновенный диполь — наведенный диполь и  $1/r^{12}$  для отталкивания. По сравнению с энергией ковалентных и ионных связей энергия межмолекулярного взаимодействия мала, но не равна нулю. Так, энергия разрыва связи Cl—Cl 239,7 кДж/моль, а энергия сублимации твердого Cl<sub>2</sub> 25,2 кДж/моль, иными словами, силы, удерживающие один атом хлора около другого в молекуле Cl<sub>2</sub>, значительно больше, чем силы, связывающие молекулы Cl<sub>2</sub> между собой, но именно благодаря последним и существует кристаллический хлор.

### 7.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Имеется еще один, особый вид химического связывания внутри одной молекулы и между молекулами с участием атома водорода, который называется водородной связью (Н-связью). При наличии водородной связи атом водорода оказывается химически связанным с двумя (или более) атомами других элементов. Это определение подразумевает, что атом водорода, уже связанный одной ковалентной связью, не может быть связан второй такой же (двухцентровой) связью, поскольку у него имеется лишь одна атомная орбиталь 1s, достаточно низкая по энергии, чтобы участвовать в перекрывании [17—23].

Наличие водородных связей в веществе проявляется, например, в существенном возрастании температур плавления и кипения таких соединений, как NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O или HF, по сравнению с температурами, экстраполируемыми из соответствующих значений для родственных соединений (для HF — из значений для HCl, HBr и HI). На молекулярном уровне наличие водородной связи ведет к заметному снижению расстояний между атомами по сравнению с суммой значений ван-дер-ваальсовых радиусов.

В табл. 7.4 приведены экспериментальные значения межъядерных расстояний для водородных связей типа А—Н ... В, которые сопоставлены с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов А и В. Во всех рассматриваемых примерах атомы А и В находятся на расстоянии более близком, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. Кроме того, атом В находится ближе к атому водорода фрагмента А—Н с ковалентной связью, чем это следует из суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Н и В. Другими словами, происходит проникновение атома водорода в электронное облако атома В, т. е. имеет место химическое связывание, а не простое сближение атомов Н и В.

В типичных примерах водородной связи атом Н присоединен к двум атомам электроотрицательного элемента (или элементов). Обычно эта система линейна, и атом водорода ближе к левому ядру (А), чем к правому (В). Можно считать, что атом Н присоединен к атому А короткой связью (как бы двухцентровой ковалентной), а к атому В — длинной связью (водородной). Однако существует несколько исключений, таких, как соли M(HA<sub>2</sub>), где А — фторид-ион или анион органической кислоты (уксусной, бензойной и др.). В анионах этих солей длины связей А—Н одинаковы, и поэтому такой тип водородной связи называют симметричным в отличие от более распространенных асимметричных связей. Водородные связи также часто характеризуют как сильные или слабые, причем симметричные связи обычно сильные (т. е. короткие), как в [F—H—F]<sup>-</sup>. Факторы, влияющие на образование симметричной или асимметричной Н-связи, не вполне ясны. Конечно, если связь Н...В очень длинная по сравнению со связью А—Н, модель сближения атома В

Таблица 7.4. Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и экспериментальные значения расстояний для водородных связей А—Н ... В [17]

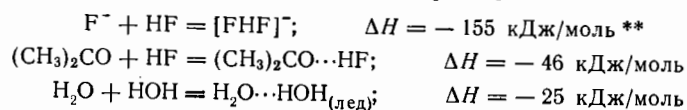
А—Н ... В	Расстояние А—В, пм		Расстояние Н—В, пм	
	$r_W, A + r_W^*, B$	эсп.	$r_W, H + r_W^*, B$	эсп.
F—H—F	270	240	260	120
O—H ... O	280	270	260	170
O—H ... F	280	270	260	170
O—H ... N	290	280	270	190
O—H ... Cl	320	310	300	220
N—H ... O	290	290	260	200
N—H ... F	290	280	260	190
N—H ... Cl	330	330	300	220
N—H ... N	300	310	270	220
N—H ... S	340	340	310	240
C—H ... O	300	320	260	230

\* Приведенные суммы не соответствуют данным табл. 7.1, так как авторы [17] использовали другие значения  $r_W$ .



с уже ковалентно связанным атомом Н (в А—Н) кажется допустимой. Но почему связь А—Н...В становится симметричной, пока не ясно; в кристаллах некоторых соединений обнаружена асимметричная Н-связь для ионов (F—Н...F)<sup>-</sup> [24].

Поскольку водородная связь осуществляется, если атомы А и В относятся к элементам с большей электроотрицательностью, чем сам водород\*, первым предположением о природе водородной связи было допущение, что при ее образовании происходит диполь-ионное (A<sup>δ-</sup>—H<sup>δ+</sup>...B<sup>-</sup>) или диполь-дипольное взаимодействие (A<sup>δ-</sup>—H<sup>δ+</sup>...B<sup>δ-</sup>—R<sup>δ+</sup>), например:



Простая электростатическая модель качественно объясняет только относительные значения энергий и геометрию водородной связи (при линейном расположении атомов А, Н и В максимальны силы притяжения и минимальны силы отталкивания). Так, электростатическая модель не уточняет, чем компенсируется энергия отталкивания атомов при образовании водородной связи, длина которой всегда меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и В. Также не объяснен факт образования симметричной водородной связи типа [F—Н—F]<sup>-</sup>, трактовка которой на основе диполь-ионного притяжения кажется маловероятной.

Для образования водородной связи А—Н...В существует объяснение по методу молекулярных орбиталей в трехцентровом приближении (см. разд. 15). При этом симметричные водородные связи имеют равномерное распределение электронного облака, а асимметричные связи — повышенную электронную плотность в той части связи, которая короче. Были сделаны попытки рассчитать энергию водородной связи в системе О—Н...О по методу молекулярных орбиталей (значения даны в кДж/моль):

Взаимодействие	[31]	[32]	[33]
Диполь-диполь	-25	-30,1	-33,4
Делокализация	-33	-4,6	-34,1
Мгновенный диполь-наведенный диполь	-13	-4,2	-1,0
Отталкивание	+35	+20,9	+41,2
Энергия Н-связи, расчет	-36	-18,0	-27,3
Эксперимент	-25		

\* Наименее электроотрицательный элемент, образующий водородные связи, — углерод. Эти связи, как правило, довольно слабые [25, 26].

\*\* Это значение, самое большое из известных для энергии водородных связей, является общепринятым [27]. Имеются и другие (теоретические, эмпирические) оценки, приводящие к значениям большим —252 кДж/моль [28—30].

Отметим, что предложенные уточнения (второе — четвертое слагаемое) плохо согласуются друг с другом, тогда как первое слагаемое (простая электростатическая модель) весьма близко к экспериментальному значению. Обсуждение таких расчетов дано в [34].

Аллен [35] предложил простую модель для объяснения природы водородной связи и расчета ее энергии. Эта модель включает три переменные: а) дипольный момент связи ( $\vec{\mu}_{\text{H-A}}$ ), позволяющий оценить положительный заряд на атоме водорода, а следовательно, и его акцепторную способность; б) донорную способность атома А ( $\Delta I$ )\*; в) расстояние, на котором Н-связь еще образуется. Используя эти переменные, можно рассчитать энергию разрыва водородной связи по уравнению

$$E = k\vec{\mu}_{\text{H-A}}(\Delta I)/R,$$

где  $k = 2,44 \cdot 10^{18} \text{ Кл}^{-1}$

Эта модель, вероятно, более важна для понимания природы водородной связи, чем для расчетных целей. Поскольку водородная связь проявляется в разных системах, начиная с растворов в неорганических растворителях и кончая ДНК, ее изучению уделяется значительное внимание [19, 21, 36—39].

Водородная связь слабее, чем связь в ионных кристаллах, и сильнее, чем межмолекулярное взаимодействие в молекулярных кристаллах, состоящих из неполярных и малополярных молекул. Замечено, что образование водородной связи укрепляет структуру молекулярных кристаллов, например твердых органических соединений с амидными и карбоксильными группами. В ионных кристаллах водородная связь, наоборот, ослабляет структуру, удаляя ионы в решетке друг от друга, как в кристаллогидратах [40].

Важную роль играет водородная связь и в структуре твердой воды (льда). Наличие Н-связей обуславливает большую температуру плавления льда, чем у твердых H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se и H<sub>2</sub>Te и меньшую плотность льда, чем у жидкой воды при температуре плавления; часть водородных связей при плавлении разрушается (и на это тратится энергия), а сами молекулы H<sub>2</sub>O приближаются друг к другу (и плотность вещества возрастает).

Существуют и другие системы, такие как В—Н—В и W—Н—W, которые формально подпадают под определение водородной связи. Такие связи могут быть очень прочными [41]. Однако по сравнению с типичными водородными связями эти системы отличаются по числу электронов, участвующих в образовании связи, по электроположительности элементов и др. Чтобы отличать такие системы от электроотрицательных систем с водородными связями, их часто называют системами с мостиковыми атомами водорода (см. разд. 14).

\* Полагая, что атомы благородных газов не обладают способностью к образованию Н-связи,  $\Delta I$  определяют как  $\Delta I = I_X - I_A$ , где  $I_X$  — энергия ионизации атома ближайшего к элементу А благородного газа,  $I_A$  — энергия ионизации атома А.

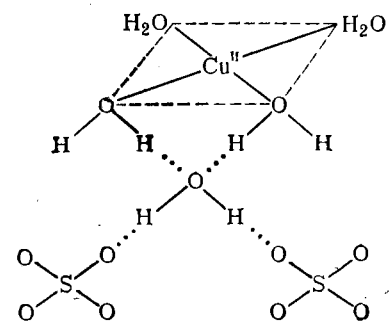


## 7.4. ГИДРАТЫ И КЛАТРАТЫ

Образование гидратов неорганических веществ — широко распространенное явление. Удерживание молекул воды в кристаллической решетке гидратированных солей происходит как благодаря ион-дипольному притяжению, так и в результате образования прочных водородных связей [17]. Во многих из них молекулы воды, заполняя пустоты кристаллической решетки, укрепляют структуру, которая иначе была бы неустойчивой из-за больших размеров катионов или анионов. Например,  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — устойчивые кристаллогидраты, а соответствующие безводные вещества неизвестны. Это можно объяснить тем, что силы отталкивания между многозарядными анионами в них слишком большие, и поэтому в отсутствие молекул воды устойчивая решетка образоваться не может. Даже если не все молекулы воды непосредственно координированы катионом, то все они участвуют в образовании водородных связей.

Интересный пример — пентагидрат сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Хотя на каждый атом  $\text{Cu}^{II}$  приходится пять молекул воды, только четыре из них координированы. На рис. 7.6 показано, как пятая, некоординированная молекула воды удерживается в кристалле с помощью четырех водородных связей с двумя координированными молекулами воды и с двумя сульфат-ионами [42].

Рассмотрим гидраты атомов и молекул. Примерами соединений этого типа являются вещества состава  $6\text{X} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Ag}, \text{Kf}, \text{Xe}, \text{Cl}_2, \text{CH}_4$  и др.). Основной структурный элемент таких соединений — додекаэдр, образованный 20 молекулами «хозяина» — воды (рис. 7.7). Каждая молекула воды внутри додекаэдра образует с тремя другими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  водородные связи. Половина атомов кислорода данного додекаэдра через свои атомы водорода образует водородные связи с атомами кислорода соседнего додекаэдра (рис. 7.7, а), а другая половина — водородные связи с атомами кислорода соседнего додекаэдра через их атомы водорода (рис. 7.7, б). При этом в решетке «хозяина» образуются относительно большие полости, в которых



размещаются частицы (атомы, молекулы) «гостя», т. е. X. Гидраты, в которых «гость» не связан с «хозяином» химически, но удерживается в его структуре, называются *клатратами*.

Рис. 7.6. Водородные связи пятой, некоординированной молекулы воды с атомами кислорода четырех координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристалле  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

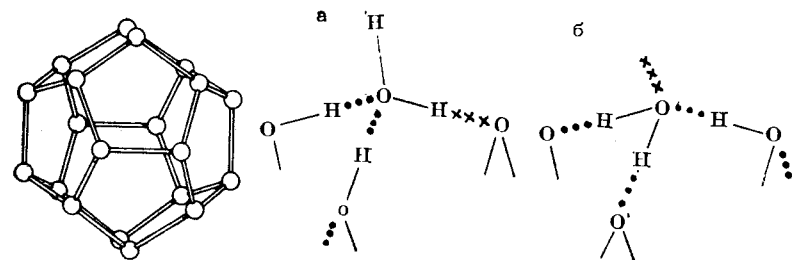


Рис. 7.7. Пентагональный додекаэдр из 20 молекул воды и внешняя водородная связь (xxx) за счет атома водорода данного додекаэдра (а) или за счет его атома кислорода (б)

тами. Формула  $6\text{X} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  отвечает предельному заполнению полостей и не всегда реализуется в действительности [43, 44].

Известны клатраты, не содержащие молекул воды. Решетки «хозяина» в них образованы гидрохиноном, фенолом и подобными органическими соединениями с участием водородных связей. Существуют клатраты, в которых решетка «хозяина» не содержит водородных связей, например координационные полимеры. В них решетка «хозяина» образована с участием амбидентатных лигандов, таких, как  $\text{CN}^-$  или  $\text{SCN}^-$  (см. разд. 11), например в соединениях состава  $\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2 \cdot \text{X}$ , где X = бензол, тиофен, фуран, пиррол, анилин, фенол (подробнее см. [45]).

Описаны соединения, занимающие промежуточное положение между настоящими клатратами и гидратами. Так, в соединении  $\text{X} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где X — гексаметилентетраамин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , молекулы «гостя» X расположены в полостях решетки «хозяина» (воды), но в отличие от описанных выше клатратов три атома азота (из четырех) молекулы X образуют водородные связи с

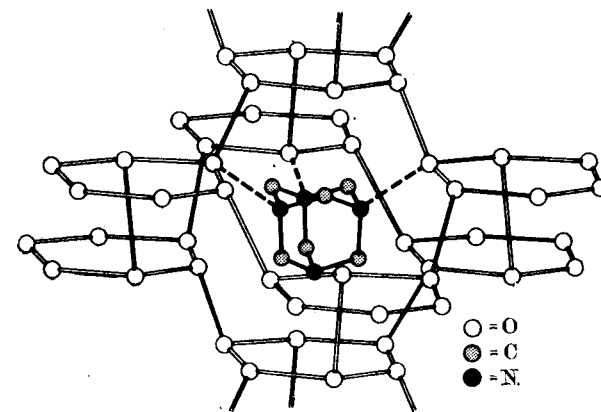


Рис. 7.8. Строение кристалла  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [46]. Пунктиром показаны водородные связи между молекулами «гостя» и «хозяина».

молекулами воды, что сближает эти соединения с гидратами (рис. 7.8).

Таким образом, между чистыми клатратами и гидратами существует область соединений, которые имеют признаки как первых, так и вторых. В этих соединениях после включения «гостя» в решетку «хозяина» между их молекулами часто возникают водородные связи.

### 7.5. ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВ

**Температуры плавления и кипения.** Процессы плавления и кипения являются результатами превышения энергии внешнего воздействия над потенциальной энергией кристалла или жидкости. Если внешняя энергия (нагревание) превышает энтальпийный фактор плавления (т. е. разность энтальпий образования вещества в жидком и твердом состояниях) или кипения (т. е. разность энтальпий образования вещества в газообразном и жидком состояниях), то, как правило, плавление и кипение вещества термодинамически возможно, хотя в некоторых случаях следует учитывать и энтропийный фактор.

Если устойчивость кристалла или жидкости определяется только энергией межмолекулярного взаимодействия по Лондону (частицы неполярны), то температуры плавления и кипения будут сравнительно низкими. Примеры веществ этого типа — благородные газы, которые кипят при температурах от  $-269$  (He) до  $-62^\circ\text{C}$  (Rn). Многие органические и неорганические вещества, молекулы которых имеют нулевой дипольный момент, также характеризуются низкими температурами фазовых переходов, например для  $\text{CH}_4$  т. кип.  $-162^\circ\text{C}$ ,  $\text{BF}_3$  т. кип.  $-101^\circ\text{C}$ ,  $\text{SF}_6$  т. субл.  $-64^\circ\text{C}$ . Если молекулы полярны, то образованные ими вещества могут существовать в виде жидкости или твердого тела при комнатной температуре, например  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (т. кип.  $42^\circ\text{C}$ ),  $\text{CCl}_4$  (т. кип.  $77^\circ\text{C}$ ), боразин  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$  (т. кип.  $55^\circ\text{C}$ ) и тринитрид трис(дихлорофосфора)  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$  (т. пл.  $114^\circ\text{C}$ ).

Молекулы полярных жидкостей, таких, как вода, аммиак, серная кислота или хлороформ, ассоциируются за счет водородной связи и диполь-дипольного взаимодействия. Для них характерны повышенные температуры кипения, тогда как их аналоги (с атомами элементов тех же групп) водородных связей не содержат и кипят значительно ниже.

В кристаллах ионных соединений действуют сильные электростатические силы. При кипении их жидкостей в газовой фазе образуются ионные пары, а также кластеры (тройки, квадруполи). Энергия стабилизации ионной пары в газе и в твердом состоянии передается константой Маделунга; например, для ионной пары  $(\text{Na}^+)(\text{F}^-)$  в газе  $A = 1,00$ , а в кристалле фторида натрия  $A = 1,75$ , т. е. энергия ионной пары в газовой фазе составляет  $1,00/1,75 = 0,57$  от значения энергии кристаллической

Таблица 7.5. Энергия разрыва связи в газообразной ионной паре

$$(\text{M}^+)(\text{X}^-)_{(\text{г})} = \text{M}_{(\text{г})}^+ + \text{X}_{(\text{г})}^- (\Delta H_{\text{и. п.}}),$$

энергия кристаллической ионной решетки  $(\text{M}^+)(\text{X}^-)_{(\text{т})} = \text{M}_{(\text{т})}^+ + \text{X}_{(\text{т})}^- (U)$   
и энергия сублимации  $(\Delta H_{\text{субл}} = U - \Delta H_{\text{и. п.}})$  для галогенидов щелочных элементов MX (в кДж/моль)

Вещество	$\Delta H_{\text{и. п.}}^a$	$U^b$	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\Delta H_{\text{субл}}/U$	Вещество	$\Delta H_{\text{и. п.}}^a$	$U^b$	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\Delta H_{\text{субл}}/U$
LiF	766	1033	267	0,26	KBr	477	678	201	0,30
LiCl	636	845	209	0,25	KI	448	640	192	0,30
LiBr	615	799	184	0,23	RbF	565	778	213	0,27
LiI	573	741	168	0,23	RbCl	498	686	188	0,27
NaF	644	916	272	0,30	RbBr	464	661	197	0,30
NaCl	556	778	222	0,29	RbI	439	623	184	0,30
NaBr	536	741	205	0,28	CsF	548	749	201	0,27
NaI	506	690	184	0,27	CsCl	464	653	189	0,29
KF	582	812	230	0,28	CsBr	448	632	184	0,29
KCl	494	707	213	0,30	CsI	414	602	188	0,31

<sup>a</sup> Значения  $\Delta H_{\text{и. п.}}$  рассчитаны по данным Приложения 3 с добавлением поправки на ионную связь — значений  $I_1$  и  $A_e$ . <sup>b</sup> Значения  $U$  взяты из табл. 3.3.

решетки. Однако из-за более легкой поляризации отдельной ионной пары (т. е. большей степени ковалентности) и в результате образования сложных ассоциатов (кластеров) относительная энергия стабилизации газового состояния будет выше 0,57, а энергия сублимации твердого вещества — ниже 0,57 (табл. 7.5). В целом наблюдается тенденция к повышению температур кипения с ростом энергии кристаллической решетки.

Возрастание зарядов ионов обязательно приводит к увеличению энергии решетки и как следствие к более высоким температурам плавления и кипения; например, температура плавления  $\text{NaF}$   $997^\circ\text{C}$ ,  $\text{MgO}$   $2800^\circ\text{C}$ . Однако этот вывод нельзя считать однозначным. Например, с увеличением степени ковалентности связи температуры фазовых переходов снижаются, что видно из сравнения т. пл.  $\text{KF}$   $880^\circ\text{C}$  и  $\text{AgF}$   $435^\circ\text{C}$ ,  $\text{KCl}$   $776^\circ\text{C}$  и  $\text{AgCl}$   $455^\circ\text{C}$ ,  $\text{KBr}$   $730^\circ\text{C}$  и  $\text{AgBr}$   $434^\circ\text{C}$ . Ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Ag}^+$  примерно одинаковы по размерам (133 и 126 пм соответственно), решетки галогенидов относятся к одному структурному типу ( $\text{NaCl}$ ), но более ковалентный характер связи в галогенидах серебра(I) увеличивает стабилизацию молекул  $\text{AgX}$  в жидкой фазе, и температуры плавления  $\text{AgX}$  оказываются ниже, чем для  $\text{KX}$ . Далее, в соответствии с правилами Фаянса рост заряда ионов ведет к увеличению степени ковалентности связи, и если оно существенное, то температуры фазовых переходов будут изменяться незначительно. Например, сопоставим т. пл.  $\text{KBr}$   $730^\circ\text{C}$  и  $\text{CaBr}_2$   $765^\circ\text{C}$  или т. кип.  $\text{KBr}$   $1380^\circ\text{C}$  и  $\text{CaBr}_2$   $812^\circ\text{C}$  (влияние возрастания степени ковалентности нивелирует влияние увеличения заряда на единицу при

переходе от связи К—Вг к Са—Вг), т. пл. CsF 684 и ВаF<sub>2</sub> 1280 °С или т. кип. CsF 1250 и ВаF<sub>2</sub> 2137 °С (преобладает влияние увеличения заряда при переходе от К<sup>+</sup> к Ва<sup>2+</sup>). Теми же причинами объясняются и низкие температуры плавления сильно ковалентных галогенидов бериллия и переходных элементов, например, для ВеI<sub>2</sub> 590, ZnI<sub>2</sub> 624 и FeCl<sub>3</sub> 315 °С. Предельным увеличением степени ковалентности является образование молекул в твердом состоянии, таких, как Al<sub>2</sub>Вг<sub>6</sub> (т. пл. 97, т. кип. 263 °С).

Температуры плавления и кипения неметаллов в свободном виде и их соединений с сильными ковалентными связями в твердом состоянии могут быть очень высоки, например т. subl. алмаза и графита ≈ 3700 °С, т. пл. и т. кип. SiO<sub>2</sub> 1710 и 2200 °С соответственно (четыре прочные σ-связи Si—О в твердом SiO<sub>2</sub> заменяются на 2σ- и 2π-связи с меньшей прочностью в молекуле SiO<sub>2</sub>). Если же число ковалентных связей примерно одинаково в кристалле твердого вещества и в молекулах его газа, то сублимация протекает при невысоких температурах. Например, красный фосфор — полимер (Р<sub>4</sub>)<sub>х</sub> легко возгоняется, так как его пар содержит молекулы Р<sub>4</sub>.

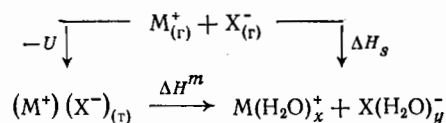
**Растворимость [47, 48].** Растворы неполярных веществ в неполярных растворителях — простейший тип растворов. Взаимодействие молекул растворителя между собой и с молекулами растворенного вещества — это относительно слабые силы межмолекулярного взаимодействия. Именно наличием этих сил и отличаются такие растворы от смеси идеальных газов. Их образование может быть поэтому объяснено почти исключительно энтропийным фактором смешения, так как энергия Гиббса смешения (ΔG<sup>m</sup>) равна ΔG<sup>m</sup> = -TΔS<sup>m</sup> при ΔH<sup>m</sup> = 0. Изменение энтропии при образовании раствора определяется выражением [49] ΔS<sup>m</sup> = -R(n<sub>A</sub> ln x<sub>A</sub> + n<sub>B</sub> ln x<sub>B</sub>),

где x<sub>A</sub> и x<sub>B</sub> — мольные доли растворенного вещества и растворителя.

Для эквимольной смеси значения ΔG<sup>m</sup> очень малы, около -1,7 кДж/моль.

Другим модельным типом растворов являются растворы ионных соединений в сильно полярных растворителях типа воды. Для переведения ионного соединения в раствор необходимо разрушить кристаллическую решетку. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (для воды ε = 81,7) существенно ослабляют связи в решетке и уменьшают ее энергию.

Рассмотрим процесс растворения ионного соединения в воде с помощью цикла Борна — Габера:



где U — энергия разрушения кристаллической решетки; ΔH<sub>s</sub> — энтальпия сольватации ионов.

В соответствии с этой схемой энтальпия образования раствора равна ΔH<sup>m</sup> = -U + ΔH<sub>s</sub>, и поэтому ее значение может оказаться для конкретного вещества как положительным, так и отрицательным. Если значение ΔH<sup>m</sup> отрицательно, процесс растворения обеспечивают оба фактора — энтальпийный и энтропийный. Если же энтальпия образования раствора положительна и достаточно велика по значению, энтропийного фактора может оказаться недостаточно, и такое вещество окажется практически нерастворимым. Поэтому некоторые ионные соединения, такие, как ВаSO<sub>4</sub> или СаF<sub>2</sub>, весьма малорастворимы в воде.

Обсудим вклад энтальпии сольватации ΔH<sub>s</sub> и энергии решетки U в энтальпию образования раствора. Конечно, каждое из слагаемых по отдельности не определяет растворимость веществ. Так, известны хорошо растворимые в воде соли как с относительно высокой (CaI<sub>2</sub> — 2180 кДж/моль), так и с низкой энтальпией сольватации (KI — 611 кДж/моль), аналогично существуют малорастворимые в воде соли с различной энтальпией сольватации (СаF<sub>2</sub> — 6782 и LiF — 1004 кДж/моль). Абсолютные значения U и ΔH<sub>s</sub> увеличиваются при уменьшении размеров ионов r<sub>±</sub> в соответствии с выражениями

$$U = f_1 [1/(r_+ + r_-)] \quad (7.7)$$

$$\Delta H_s = f_2 (1/r_+) + f_3 (1/r_-), \quad (7.8)$$

которые являются вариантами уравнения (3.9). Очевидно, что это разные функции от r<sub>±</sub>, хотя выражения (7.7) и (7.8) становятся почти одинаковыми при r<sub>+</sub> ≈ r<sub>-</sub>. Физический смысл симбатности выражений (7.7) и (7.8) заключается в том, что вклад U преобладает для ионов примерно одинаковых размеров, а вклад ΔH<sub>s</sub> — для ионов с различающимися размерами (r<sub>+</sub> ≪ r<sub>-</sub> или r<sub>+</sub> ≫ r<sub>-</sub>). Так, фторид лития — одновременно и наименее растворимый галогенид лития, и наименее растворимый фторид щелочных элементов (r<sub>Li+</sub> ≈ r<sub>F-</sub>), а иодид цезия — наименее растворимый галогенид цезия и наименее растворимый иодид щелочных элементов (r<sub>Cs+</sub> ≈ r<sub>I-</sub>). Наоборот, иодид лития (r<sub>Li+</sub> ≪ ≪ r<sub>I-</sub>) и фторид цезия (r<sub>Cs+</sub> ≫ r<sub>F-</sub>) — наиболее растворимые галогениды щелочных элементов [50].

Количественная оценка вклада ΔH<sub>s</sub> в энтальпию образования раствора дана в работах [51, 52]. Если энтальпия гидратации катиона резко отличается от энтальпии гидратации аниона, то значения ΔH<sub>s</sub> ≪ 0 и соответствующие соли будут хорошо растворимы в воде. Наоборот, если энтальпии гидратации катиона и аниона близки, предпочтительным оказывается существование кристалла (рис. 7.9). Пересчет на значения ΔG<sup>m</sup> подтверждает этот вывод (рис. 7.10).

Связь между растворимостью и размерами ионов имеет очень важное значение для практики. Часто получают устойчивые в растворе крупные комплексные ионы. Их можно выделить из раствора с использованием примерно таких же по размерам

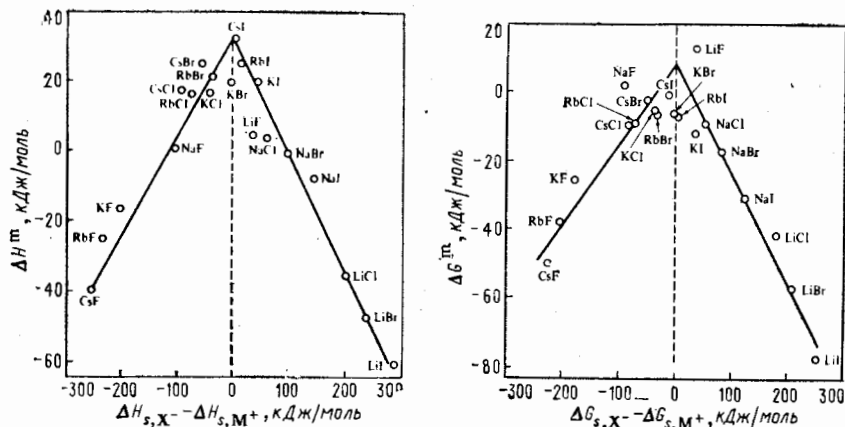


Рис. 7.9. Зависимость энтальпии образования водного раствора галогенидов щелочных элементов  $\Delta H^m$  от разности энтальпий гидратации анионов и катионов  $\Delta H_{s, X^-} - \Delta H_{s, M^+}$

Рис. 7.10. Зависимость энергии Гиббса образования водного раствора галогенидов щелочных элементов  $\Delta G^m$  от разности энергий Гиббса гидратации анионов и катионов  $\Delta G_{s, X^-} - \Delta G_{s, M^+}$

противоионов, которые повышают устойчивость кристаллического состояния. Например, известно, что комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  существует в растворе, но при выпаривании воды из раствора даже в присутствии избытка KCN образуется только  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Введение же крупного комплексного иона, такого, как катион гексаамминхрома(III)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  или трис(этилендиамин)хрома(III)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ , позволяет выделить  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , устойчивые при комнатной температуре (подробнее об этом см. в [53, 54]).

Известно, что ионные соединения не растворяются в неполярных растворителях. Сольватация ограничена взаимодействием ион — наведенный диполь, которое значительно слабее, чем ион-дипольное взаимодействие, и недостаточно для того, чтобы преодолеть сильное ион-ионное взаимодействие в кристаллической решетке.

Причина нерастворимости неполярных веществ в некоторых полярных растворителях менее очевидна. Силы, удерживающие молекулы растворяемого вещества вместе (т. е. силы, предохраняющие кристалл от растворения), ограничены слабым межмолекулярным взаимодействием неполярных молекул. Взаимодействие между водой и растворяемым веществом (типа диполь — наведенный диполь) также слабое, но больше, чем притяжение неполярных молекул. Можно предположить, что даже небольшая энергия сольватации и энтропия смешения будут достаточ-

ными для растворения неполярного вещества. На самом деле растворения не происходит из-за того, что энтропия разупорядочения водородных связей в растворителе больше, чем компенсация энергии разрыва водородных связей.

Итак, в общем случае энергетика растворения зависит от энтальпийного фактора  $\Delta H^m$ , так как энтропийный фактор всегда способствует растворению. Количественная оценка  $\Delta H^m$  должна учитывать энтальпию взаимодействия растворителя с растворяемым веществом, а также частиц растворителя и растворяемого вещества друг с другом и между собой.

### Контрольные вопросы

7.1. Используя рис. 7.1 и значение длины внешнего ребра элементарной ячейки твердого аргона, равное 535 пм, определите ван-дер-ваальсов радиус аргона. Результат сравните с данными табл. 7.1.

7.2. На основе данных по ван-дер-ваальсовым, ионным и ковалентным радиусам атомов предскажите значения межъядерных расстояний в молекулах LiF, CsI, LiI, XeF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub> и в кристаллах LiF, CsI, LiI. Сравните результаты с экспериментальными данными для этих молекул (155, 332, 239, 194, 96, 233 пм соответственно) и кристаллов (201, 395, 302 пм).

7.3. Предскажите возможное расстояние между атомами фтора в кристалле XeF<sub>4</sub> (экспериментальное значение 313 пм).

7.4. Температуры плавления фторидов элементов 3-го периода составляют 997 °C для NaF, 1398 °C для MgF<sub>2</sub>, 1040 °C для AlF<sub>3</sub>, -90 °C для SiF<sub>4</sub>, -94 °C для PF<sub>5</sub>, -56 °C для SF<sub>6</sub>. Объясните резкое различие между температурами плавления AlF<sub>3</sub> и SiF<sub>4</sub>, считая, что полярность связи равномерно уменьшается при переходе от NaF к SF<sub>6</sub>.

7.5. Расположите (не пользуясь справочными данными) формулы следующих веществ в порядке возрастания их температур кипения: H<sub>2</sub>O, Xe, LiF, LiI, H<sub>2</sub>, BaO, SiCl<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>.

7.6. Приведите аргументы в пользу следующего утверждения: водородная связь всегда образуется между молекулами «хозяина» в клатратах.

7.7. Известны две полиморфные модификации мононитрида бора BN. Одна из них, называемая белым графитом, — порошкообразное вещество, другая, боразон, — второе по твердости в природе вещество, которое получают искусственно из первой модификации под высоким избыточным давлением. Первая модификация при нагревании разлагается легче, чем вторая. Предложите возможные структуры этих модификаций.

7.8. Оцените длину связей в следующих молекулах: H<sub>2</sub>O, HCl, NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SF<sub>2</sub>. Результаты сравните с данными Приложения 3.

7.9. Укажите, следует ли ожидать укорочения или удлинения связи, если в чисто ионном кристалле связь приобретает некоторую степень ковалентности (см. разд. 7.1).

7.10. Используя понятия о внутри- и межмолекулярном взаимодействиях, обсудите изменение температур плавления в рядах веществ (предварительно выпишите из справочника экспериментальные значения):

- He, Ne, Ar, Kr, Xe
- H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te
- CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>
- C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Ne

7.11. Обсудите изменение размеров частиц N<sup>3-</sup>, O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Ne.

7.12. Приведите аргументы «за» и «против» для утверждения: ионы с электронной конфигурацией благородного газа всегда наиболее устойчивы как в кристаллической решетке, так и в растворе (см. разд. 7.5).

7.13. Обсудите возможное распределение эффективных зарядов на атомах в ионах  $[\text{Ph}_3\text{B}-\text{C}=\text{N}-\text{BPh}_3]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+$ . Как и для чего эти ионы могут использоваться в неорганическом синтезе (см. разд. 7.5).

7.14. С помощью справочных данных составьте таблицу растворимости (в моль/л) галогенидов щелочных элементов MX (по вертикали расположите M, по горизонтали — X в порядке возрастания Z). Обсудите все замеченные Вами особенности.

7.15. Предскажите, какое из взаимодействий при связывании двух атомов сильнее: O=O или O—O, C—C или Si—Si, Ne—Ne или Xe—Xe,  $(\text{Li}^+)(\text{F}^-)$  или  $(\text{Mg}^{2+})(\text{O}^{2-})$ ,  $(\text{Li}^+)(\text{F}^-)$  или C—C (алмаз).

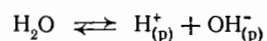
## 8. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

### 8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Существует несколько определений понятий кислота и основание по отношению к веществам, участвующим в химической реакции, называемой кислотно-основной. За кислоту можно принять любой из реагентов, тогда другой будет основанием. Различие между концепциями кислот и оснований заключается не в том, какие из них «правильны», а в том, какая из них наиболее подходит для конкретной системы. В химии приходится иметь дело с самыми разнообразными реакциями, протекающими в водном растворе при участии ионов, в органических растворителях и в отсутствие жидкого растворителя. Рассмотрим основные определения кислот и оснований.

**Определение по Брэнстеду — Лаури.** Независимо друг от друга в 1923 г. Й. Брэнстед и Т. Лаури предложили считать кислотой вещество, которое является донором протонов, а основанием — вещество, служащее акцептором протонов [1, 2]. Определение Брэнстеда — Лаури применительно к реакциям в водном растворе включает как частный случай классическое определение Аррениуса.

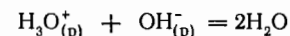
Аррениус приписывал кислотные и основные свойства веществам, поставляющим в водный раствор катионы водорода и гидроксид-ионы соответственно, поскольку именно такие ионы существуют в самом чистом растворителе — воде\*:



Преимущество определения Брэнстеда — Лаури заключается в том, что его можно применить к реакциям нейтрализации в

\* Здесь и далее обозначение (p) отвечает веществу (молекуле, иону), находящемуся в водном растворе. У молекул самого растворителя (воды) обозначение не ставится.

любом протонном растворителе, например в воде, жидком аммиаке или серной кислоте\*:



кислота основание

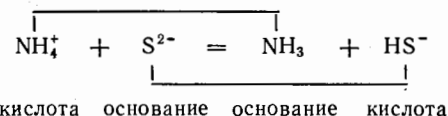


кислота основание



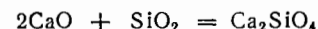
кислота основание

Другие реакции, связанные с переносом протона, которые раньше не относили к реакциям нейтрализации, по определению Брэнстеда — Лаури рассматриваются как кислотно-основные:



Химические частицы, отличающиеся по составу только наличием в одной из них (и отсутствием в другой) передаваемого протона, называют *сопряженной парой* ( $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{HS}^-$ ). Реакции, подобные приведенной выше, идут в направлении образования более слабой кислоты и основания; более сильные кислота и основание каждой сопряженной пары взаимодействуют, переходя в более слабые кислоту и основание. Одним из достоинств определения по Брэнстеду — Лаури является то, что в его основе лежит признание конкуренции за обладание протоном между двумя кислотами и основаниями. Однако это же обстоятельство ограничивает применимость этой концепции только веществами, которые могут обмениваться протонами.

**Определение по Луксу — Флуду.** Эта концепция описывает свойства кислот и оснований, исходя из поведения оксид-иона [3—6]. Например, в высокотемпературных расплавах имеет место реакция



основание кислота

В этой реакции основание (CaO) выступает как донор оксид-иона, а кислота ( $\text{SiO}_2$ ) — как акцептор оксид-иона. Применимость определения Лукаса — Флуда ограничена реакциями в расплавах.

Этот подход связан с проблемой классификации неорганических веществ. Основание по Луксу и Флуду — это по классификации основной оксид (CaO), а кислота — кислотный оксид

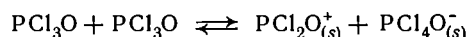
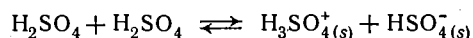
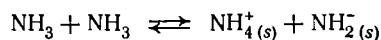
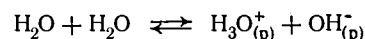
\* Здесь и далее обозначение (s) отвечает веществу (молекуле, иону), находящемуся в неводном растворе. У молекул самого растворителя обозначение не ставится.

Таблица 8.1. Ионное произведение протонного растворителя ( $K_s$ ), шкала pH и нейтральная точка при  $T = \text{const}$  [7]

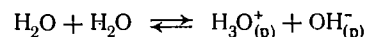
Растворитель	$K_s$	Шкала pH	$-0,5 \lg K_s$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-4}$	0—4	2
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1 \cdot 10^{-13}$	0—13	6,5
$\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0—14	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-20}$	0—20	10
$\text{NH}_3$	$1 \cdot 10^{-29}$	0—29	14,5

( $\text{SiO}_2$ ). Классификация кислотных и основных оксидов по функциям кислоты и основания помогает систематизировать промышленные процессы, в частности бессемирание чугуна.

**Теория сольво-систем (определение для системы растворителей).** Для многих жидких растворителей характерны обратимые реакции с образованием ионов\*:

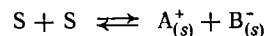


При обсуждении кислотно-основных реакций, в частности реакций нейтрализации, протекающих в таких растворителях, можно трактовать кислоту как вещество, повышающее концентрацию катионов растворителя ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{PCl}_2\text{O}^+$ ), а основание — как вещество, повышающее концентрацию анионов растворителя ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PCl}_4\text{O}^-$ ). Преимущество такого подхода (теория сольво-систем) — единообразие количественного описания состояния равновесия в различных растворителях по аналогии с водой:



$$K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (8.1)$$

и



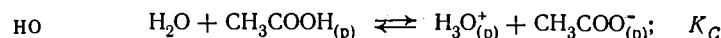
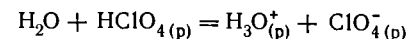
$$K_s = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] \quad (T = \text{const}) \quad (8.2)$$

где S — молекула растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PCl}_3\text{O}$ );  $\text{A}^+$  и  $\text{B}^-$  — катион и анион растворителя;  $K_b$  и  $K_s$  — соответственно ионное произведение воды и некоторого растворителя.

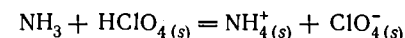
Точно так же по аналогии со шкалой pH для водного раствора можно построить шкалу для раствора с любым растворителем с нейтральной точкой при  $-0,5 \lg K_s$ , хотя на практике это делается редко. Некоторые данные такого типа для протонных растворителей приведены в табл. 8.1.

\* Такие реакции для любых растворителей называют автоионизированием, а для протонных растворителей — автопротолизом. — Прим. ред.

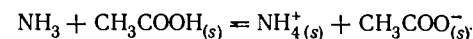
Из вышесказанного вытекает известный эффект нивелирования: все кислоты и основания, более сильные в данном растворителе, чем катион и анион растворителя соответственно, приравняются по силе к последним. Например:



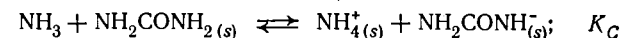
При взаимодействии  $\text{HClO}_4$  с водой конкуренция за протон отсутствует (реакция протолиза необратима), и сила кислоты  $\text{HClO}_4$  равна силе  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Напротив, при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с водой процесс обмена протоном обратим и сила  $\text{CH}_3\text{COOH}$  как кислоты в водном растворе ниже силы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Аналогично:



и

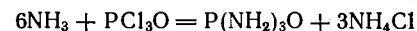
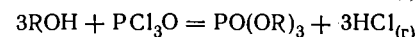
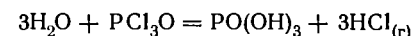


но



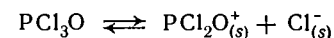
В растворителе  $\text{NH}_3$  сила кислот  $\text{HClO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  оказывается нивелированной до силы иона  $\text{NH}_4^+$ , тогда как сила карбамида  $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$  как кислоты ниже таковой для  $\text{NH}_4^+$ .

Концепция сольво-систем может быть широко использована для классификации реакций сольволиза. Например, сравним гидролиз оксида-трихлорида фосфора в воде и его сольволиз в неводных растворителях\*:

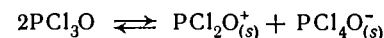


Очевидна однотипность протекающих реакций сольволиза  $\text{PCl}_3\text{O}$  в разных растворителях. Подобное сравнение находит широкое применение для оценки кислотно-основного поведения соединений азота в жидком аммиаке как растворителе [8, 9].

Недостатком теории сольво-систем является некоторая переоценка важности ионных реакций в растворе и химических свойств растворителя и неучитывание его физических свойств. Сравним, например, реакции в растворителях  $\text{PCl}_3\text{O}$  и  $\text{PO}(\text{OEt})_3$ . Реакции в растворителе  $\text{PCl}_3\text{O}$  могут быть систематизированы, исходя из его гипотетического самоионизирования:



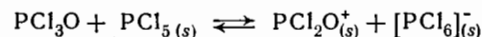
или



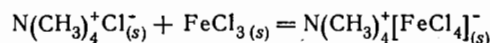
\* Различие в составе продуктов ( $\text{HCl}$  для реакций в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — для реакции в  $\text{NH}_3$ ) объясняется термической неустойчивостью  $(\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$  и  $(\text{ROH}_2)\text{Cl}$  в условиях протекания этих реакций.



Вещества, которые повышают концентрацию хлорид-ионов, можно считать основаниями в этом растворителе, а те, которые выводят из раствора хлорид-ионы с одновременным образованием катионов  $\text{PCl}_2\text{O}^+$ , — кислотами. Так, кислотой будет пентахлорид фосфора, повышающий концентрацию катионов растворителя:



Исследование реакций между донорами хлорид-ионов (основаниями) и акцепторами хлорид-ионов (кислотами) было выполнено в работах [10—14]. Примером таких реакций может служить взаимодействие между хлоридом тетраметиламмония и хлоридом железа(III), используемое в методе кондуктометрического титрования, проводимого в растворителе  $\text{PCl}_3\text{O}$ :



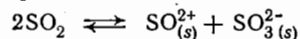
Эту реакцию можно рассматривать как протекающую через следующие стадии:

1.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{Cl}^-_{(s)} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+_{(s)} + \text{Cl}^-_{(s)}$
2.  $\text{FeCl}_{3(s)} + \text{PCl}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{PCl}_2\text{O}^+_{(s)} + [\text{FeCl}_4]^-_{(s)}$
3.  $\text{PCl}_2\text{O}^+_{(s)} + \text{Cl}^-_{(s)} = \text{PCl}_3\text{O}$

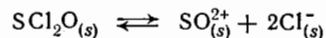
Стадия 3 отвечает образованию молекул растворителя из продуктов стадий 1 и 2, т. е. из анионов  $\text{Cl}^-$  (1) и катионов  $\text{PCl}_2\text{O}^+$  (2).

В работе [15] показано, что реакция между хлоридом тетраметиламмония и хлоридом железа(III) протекает так же легко в триэтилфосфате  $\text{PO}(\text{OEt})_3$ , как в  $\text{PCl}_3\text{O}$ . По-видимому, более важным для объяснения реакций в таких растворителях является сходство в их физических свойствах (диэлектрическая проницаемость и др.), чем различие в их химическом поведении, а именно в способности или неспособности к самоионизованию с образованием хлорид-ионов\*.

Одно из главных затруднений, с которым сталкивается теория сольво-систем, — это отсутствие надежных экспериментальных подтверждений. Реакции тионилгалогенидов с сульфитами в жидком диоксиде серы можно рассматривать с учетом самоионизирования растворителя:

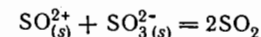


В соответствии с этим сульфиты можно считать основаниями, поскольку они повышают концентрацию сульфит-ионов в растворе. Тионилгалогениды можно рассматривать как кислоты, потому что они диссоциируют с образованием гипотетических катионов тионила:

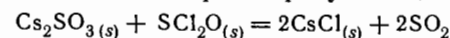


\* Критическое рассмотрение теории сольво-систем см. в [16].

Далее, реакция сульфита цезия с тионилхлоридом может быть рассмотрена как нейтрализация, в которой катион тионила и сульфит-ион соединяются, образуя молекулы растворителя:

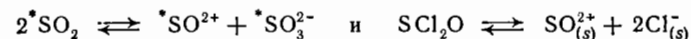


В самом деле, сульфит цезия и тионилхлорид взаимодействуют в жидком диоксиде серы, образуя ожидаемые продукты:

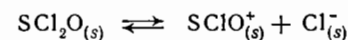


Другим примером реакций нейтрализации в диоксиде серы является амфотерность сульфита алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ . Он нерастворим в жидком  $\text{SO}_2$ , но при добавлении основания ( $\text{SO}^{2-}_3$ ) или кислоты ( $\text{SO}^{2+}$ ) переходит в раствор и может быть пересаживен с помощью реакции нейтрализации. Это подобно амфотерности  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в водном растворе. Гидроксид алюминия нерастворим в воде, но легко переходит в раствор в присутствии сильной кислоты  $\text{H}_3\text{O}^+$  и сильного основания  $\text{OH}^-$ .

Применение теории сольво-систем к химии жидкого диоксида серы позволяет объяснить реакции подобного типа. К сожалению, постулированное образование ионов  $\text{SO}^{2+}$  в растворах тионилгалогенидов экспериментально не подтверждается. Найдено, что в растворах тионилбромиды и тионилхлорида в диоксиде серы, меченном изотопом  $^{35}\text{S}$ , обмен этим изотопом практически не наблюдается (период полубомена равен двум годам и более). Если бы протекали реакции



то следовало бы ожидать быстрого образования  $^*\text{SCl}_2\text{O}$ . Поскольку такое соединение не обнаружено, можно предположить лишь гипотетическое протекание реакции образования ионов  $\text{SO}^{2+}$ . Вероятно, что диссоциация тионилхлорида в растворителе  $\text{SO}_2$  протекает следующим образом:



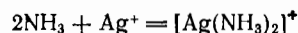
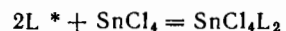
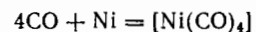
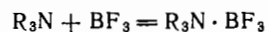
Энергетическая возможность протекания такой реакции подтверждается значением диэлектрической проницаемости диоксида серы ( $\epsilon = 15,6$  при  $0^\circ\text{C}$ ), поскольку образование многозарядных ионов типа  $\text{SO}^{2+}$  невыгодно при низких значениях  $\epsilon$  [17—19].

Итак, теория сольво-систем оказывается полезным инструментом при описании реакций, когда можно провести аналогию между хорошо изученным поведением веществ в водном растворе и в данном неводном растворителе. Однако следует соблюдать разумную осторожность в постулировании образования ионов молекулами как растворителя, так и растворенных веществ при низких значениях  $\epsilon$  для растворителя.

**Определение по Льюису.** В рамках своей теории химической связи Льюис предложил (1923) трактовать кислотно-основные

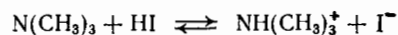
свойства, исходя из направления перехода электронной пары. В отличие от всех остальных концепций кислот и оснований это приложение теории Льюиса может качественно использоваться наиболее широко, особенно в области органической химии [20—22].

Льюис определил основание как донор электронной пары, а кислоту как акцептор электронной пары. Все выше описанные реакции согласуются с определением Льюиса, но в дополнение к ним кислотно-основными реакциями будут и такие, в которых не образуются ионы и, следовательно, нет их переноса, например:

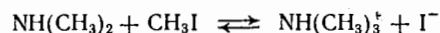


Таким образом, по Льюису, кислотно-основными реакциями будут все реакции, которые вызваны переносом протона и оксид-иона, автоионизированием растворителя или протекают с образованием аддуктов и комплексных соединений.

**Определение по Усановичу.** Подход советского ученого М. И. Усановича, разработанный в 1939 г. [23], стал широко известен химикам относительно недавно [24, 25]. Каждая система определений, рассмотренных выше, ограничена некоторым набором химических реакций. Усанович старался снять такие ограничения (перенос только протона, только оксид-иона, только электронной пары и т. д.). Рассмотрим две похожие реакции:



и



Продукты этих реакций одинаковы, но первая из них является кислотно-основной по Брэнстеду — Лаури, а вторая — нет. Таких примеров можно привести очень много. Любая окислительно-восстановительная реакция приводит к изменению степеней окисления элементов, почему же и ее нельзя назвать кислотно-основной по Льюису?

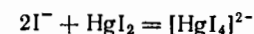
Определение Усановича применимо к любой химической реакции, приводящей к образованию соли, причем кислотой можно считать вещество, которое способно быть донором катиона (в том числе протона) или акцептором аниона (в том числе электрона). Соответственно основание — это вещество, которое в химической реакции может присоединять катион (в том числе протон) или отдавать анион (в том числе электрон).

\* L — лиганд-донор электронной пары (ацетон, различные амины, галогенид-ион и др.).

Взгляды Усановича не нашли всеобщей поддержки ученых. Главной критике подвергается как раз широкий спектр реакций, которые по Усановичу считаются кислотно-основными. Химики привыкли к классификации реакций на обменные и окислительно-восстановительные (степени окисления в первых не меняются, во вторых изменяются). По Усановичу, реакции этих обоих типов могут классифицироваться как кислотно-основные. Кроме того, все реакции, в которых снимается координационная ненасыщенность центрального атома, в том числе и реакции комплексообразования, по Усановичу также следует считать кислотно-основными, например:



или



Атом серы в  $SO_2$  и атом Hg в  $HgI_2$  координационно ненасыщенные, и поэтому  $SO_2$  и  $HgI_2$  следует назвать кислотами по Усановичу.

Подход Усановича обобщает предыдущие определения, но не исчерпывает всех химических реакций. Не подходят под определения Усановича реакции с образованием водородной связи, реакции образования аддуктов с неизвестной природой связи между их составными частями и др.

Каждый из подходов хорош и полезен, следует лишь решить, какой из них лучше описывает химизм конкретной реакции. Кроме того, каждая концепция систематизирует некоторый объем фактического материала химии, т. е. выполняет ту цель, которая всегда должна ставиться при формулировании обобщений. Можно сказать, что «любой подход правилен в границах его применимости, и поэтому следует знать основные положения всех подходов» [26].

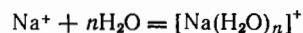
**Обобщение концепции кислот и оснований.** Обсуждение большого числа теорий кислот и оснований позволяет выявить их сходство в главном. Все они определяют кислоту как вещество, отдающее положительно заряженную частицу (катион водорода, катион растворителя) или принимающее отрицательно заряженную частицу (оксид-ион, пару электронов). Основание определяют как вещество, отдающее отрицательно заряженную частицу (пару электронов, оксид-ион, анион растворителя) или принимающее положительно заряженную частицу (катион водорода).

Эти определения можно обобщить следующим образом: *кислотность* — это положительный характер химических частиц, концентрация которых снижается по мере протекания их реакции с основанием; точно так же *основность* — это отрицательный характер химических частиц, концентрация которых снижается при реакции с кислотой. Преимущество такого обобщения двойки: во-первых, оно включает информацию, содержащуюся во всех различных определениях, во-вторых оно

позволяет провести корреляцию силы кислот и оснований с электронной плотностью и строением молекул. Отдельные теории кислот и оснований не объясняют наблюдаемых химических свойств веществ, если эти свойства обусловлены особенностями их строения, но позволяют систематизировать эмпирические данные.

1. *Основность оксидов металлов.* В каждой группе Периодической системы основность оксидов увеличивается при переходе от элемента к элементу сверху вниз. Например, в группе IIA оксид BeO амфотерен, а оксиды MgO, CaO, SrO, BaO — основные. В пределах одной группы заряд ионов металлов одинаков, однако ион Be<sup>2+</sup> намного меньше остальных по размерам, поэтому влияние заряда ярко выражено. В результате оксид BeO — более кислотный, или менее основной, чем оксиды более тяжелых элементов. Его положительный характер обусловлен размером и зарядом катиона и тесно связан с поляризационной способностью катиона по Фаянсу (см. разд. 4.5). Такая же закономерность наблюдается и для оксидов элементов IIIA группы: В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — кислотный оксид, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — амфотерные, а In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — основной.

2. *Гидратация и гидролиз.* Чем больше значение отношения заряда к размеру катионов, тем выше энергия гидратации. С гидратацией тесно связано и по сути неотделимо от нее явление гидролиза. Здесь под гидратацией понимается только процесс координации молекул воды вокруг катиона:



В реакциях гидролиза солей кислотность (отношение заряда к размеру) катиона настолько велика, что ведет к разрыву связей O—H с образованием катионов оксония:



Гидролизу подвергаются катионы, которые малы (Be<sup>2+</sup>) и имеют большой заряд (Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>). В табл. 8.2 приведены значения  $pK_r$  (отрицательный логарифм константы гидролиза) при различных отношениях \* (заряд)<sup>2</sup>/размер. Наблюдается хорошая корреляция этих значений для катионов s- и p-элементов и La<sup>3+</sup> и несколько худшая для ионов переходных металлов, особенно тяжелых. Причины аномального поведения ионов металлов, таких, как Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, не вполне ясны, но могут быть отнесены на счет их «мягкости» (см. разд. 8.4).

Понятие о гидролизе может быть также распространено на близкое к нему явление взаимодействия галогенидов неметаллов с водой:



\* Здесь использовано отношение  $Z^2/r$ , но любая функция от  $Z^n/r^m$  дает подобные результаты (см. разд. 4.5).

Таблица 8.2. Константы гидролиза катионов различных зарядов и размеров

$(Z^2/r) \cdot 10^{-28}$ Кл <sup>2</sup> ·м <sup>-1</sup>	$pK_r$ [27]		
	элементы A-групп и лантаноиды	легкие металлы	тяжелые металлы
2,2	Na <sup>+</sup> 14,48		Ag <sup>+</sup> 6,9
3,5	Li <sup>+</sup> 13,82		
7,6	Ba <sup>2+</sup> 13,82		
8,4			Sn <sup>2+</sup> 4,30
8,7			Pb <sup>2+</sup> 7,78
8,8	Sr <sup>2+</sup> 13,18		Hg <sup>2+</sup> 3,70
10,1			
10,3	Ca <sup>2+</sup> 12,70		
10,8		Cd <sup>2+</sup> 11,70	
12,5		Mn <sup>2+</sup> 10,70	
13,3		Fe <sup>2+</sup> 10,1	
13,7		Zn <sup>2+</sup> 9,60	
13,9		Co <sup>2+</sup> 9,6	
14,1		Cu <sup>2+</sup> 7,53	
14,3	Mg <sup>2+</sup> 11,42		
14,7		Ni <sup>2+</sup> 9,40	
21,8	La <sup>3+</sup> 10,70		Pu <sup>3+</sup> 6,95 [28]
22,6			Bi <sup>3+</sup> 1,58 [28]
26,3			Tl <sup>3+</sup> 1,15 [28]
27,2	Lu <sup>3+</sup> 6,6 [28]		In <sup>3+</sup> 3,70
29,2			
31,6		Sc <sup>3+</sup> 4,6	
33,1	Be <sup>2+</sup> 6,50		
35,5		Fe <sup>3+</sup> 2,19	
36,1		V <sup>3+</sup> 2,92	
		Cr <sup>3+</sup> 4,01	
		Ga <sup>3+</sup> 3,40	
37,3			Th <sup>3+</sup> 3,89
38,7			U <sup>3+</sup> 1,50
41,1			
43,6	Al <sup>3+</sup> 5,14		Pu <sup>4+</sup> 1,6
51,3			Zr <sup>4+</sup> 0,22
57,0			Hf <sup>4+</sup> 0,12 [28]
57,8			

<sup>a</sup> Повышение тенденции к гидролизу при увеличении  $Z^2/r$ . <sup>б</sup> Повышение тенденции к гидролизу, обусловленное различиями в электронной конфигурации.

В этом случае вода гидролизует не катион, а небольшой по размерам высокозаряженный центр — атом фосфора (III), образованный индуктивным воздействием атомов хлора.

3. *Основность замещенных аминов.* Аммиак в воде является слабым основанием, а трифторид азота вообще не проявляет основных свойств. В молекуле NH<sub>3</sub> атом азота имеет частичный отрицательный заряд, обусловленный индуктивным воздействием атомов водорода, а в молекуле NF<sub>3</sub> атом азота несет положительный заряд. Замещение атомов водорода в молекуле аммиака такими оттягивающими электроны группами, как —OH или —NH<sub>2</sub>, также приводит к понижению основности. Поскольку алкильные группы обычно электронодонорны

(в большей степени, чем водород) по отношению к электроотрицательным элементам, можно ожидать, что замещение водорода на метильную группу повысит основность ( $pK_o$ ) атома азота в аминах:

← Электроакцепторное замещение		NH <sub>3</sub> 4,74	Электродонорное замещение →	
NH <sub>2</sub> OH 7,97	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> 5,77	MeNH <sub>2</sub> 3,36	Me <sub>2</sub> NH 3,29	Me <sub>3</sub> N 4,28
		EtNH <sub>2</sub> 3,25	Et <sub>2</sub> NH 2,90	Et <sub>3</sub> N 3,25
		<i>изо</i> -PrNH <sub>2</sub> 3,28	<i>изо</i> -Pr <sub>2</sub> NH 1,95	
		<i>изо</i> -BuNH <sub>2</sub> 3,51	<i>изо</i> -Bu <sub>2</sub> NH 3,32	<i>изо</i> -Bu <sub>3</sub> N 3,58

Как и ожидалось, замещение алкильной группой атома водорода в молекуле аммиака ведет к росту электронной плотности на атоме азота и повышению основности амина. Замещение на вторую алкильную группу также увеличивает основность амина, хотя и в меньшей степени, чем можно ожидать. У триалкиламинов роста основности не наблюдается (см. ниже).

4. *Кислотность оксокислот.* Сила оксокислоты зависит от двух факторов, которые связаны с индуктивным влиянием центрального атома на группы OH. Первый фактор — электроотрицательность центрального атома. Хлорная HClO<sub>4</sub> и азотная кислота HNO<sub>3</sub> известны как представители самых сильных кислот, серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> лишь не намного слабее. Напротив, ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — значительно более слабая, а угольная кислота H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — весьма слабая. Второй фактор — индуктивное влияние заместителей. Например, уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH весьма слабая; последовательное замещение атомов водорода метильной группы атомами хлора повышает подвижность протона, и трихлоруксусная кислота уже значительно сильнее, чем, например, ортофосфорная.

Для оценки силы неорганических оксокислот более важное значение имеет число атомов кислорода, окружающих центральный атом. Так, для кислородсодержащих кислот хлора сила кислот растет по ряду HOCl — HOClO — HOClO<sub>2</sub> — HOClO<sub>3</sub>. Кислотность оксокислот с общей формулой H<sub>a</sub>XO<sub>b</sub> подчиняется нескольким простым правилам [29]. Последовательные значения величины  $pK_x$  для оксокислот в водном растворе различаются на 5 единиц:  $pK_2 = pK_1 + 5$ ;  $pK_3 = pK_2 + 5$  и т. д. Для кислот с различными значениями  $a$  и  $b$  величину  $pK_1$  можно оценить следующим образом: если  $a = b$ , то  $pK_1 \approx 7$  и кислота очень слабая; например, для HClO  $pK_1 = 7,48$ ; если  $a = b - 1$ , то  $pK_1 = 2$  и кислота слабая; например, для HClO<sub>2</sub>  $pK_1 = 2,02$ ; для H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $pK_1 = 2,12$ ; если  $a = b - 2$ , то кислота сильная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); при  $a = b - 3$  кислота очень сильная (HClO<sub>4</sub>).

5. *Наивысшие по силе кислоты и основания.* Изучение зависимости кислотности и основности от электронной плотности и отношения заряда к размерам частиц ставит вопрос о существовании наивысших по силе кислот и оснований. Можно пред-

положить, что самой сильной кислотой будет протон, характеризующийся наибольшим значением отношения заряда к размерам. Конечно, протон в химических системах никогда не бывает некоординированным или несольватированным, а всегда присоединен к химическим частицам, содержащим электроны. Протон представляет собой слишком сильную кислоту, и он не может сосуществовать с любым основанием, не реагируя с ним. Даже атом благородного газа, обычно не проявляющий свойств основания, будет соединяться с протоном. Не случайно в определении по Брэнстеду — Лаури протон выбран в качестве характеристической обмениваемой частицы.

В качестве наивысшего по силе основания можно выбрать небольшие высокозаряженные анионы (H<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> или O<sup>2-</sup>). Однако лучшим дополнением к протону можно считать электрон. Существование изолированного электрона как химической частицы еще менее вероятно, чем протона, но зато известны растворы, в которых электроны (конечно, сольватированные) являются анионами. Интересно, что такие растворы сильноосновны (см. разд. 9).

## 8.2. ИЗМЕРЕНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Универсального метода измерения силы кислот и оснований, удовлетворительного для любых систем, нет. Силу кислот и оснований в протонных растворителях, таких, как вода, можно адекватно выразить значениями констант кислотности и основности по Брэнстеду — Лаури. Поскольку сольватированный катион водорода является сильнейшей кислотой, которая может существовать в протонных растворителях (см. разд. 9), сопряженные основания каждой кислоты конкурируют между собой за обладание этим катионом. Более сильное основание реагирует с катионом водорода и образует более слабую кислоту. Кроме того, значения  $pK_x$  и  $pK_o$  для кислот и оснований часто могут быть скоррелированы со значениями электроотрицательности и с индуктивным влиянием, особенно если сравниваемые соединения построены одинаково.

Прямое сравнение значений  $pK_x$  позволяет получить только качественную оценку относительной силы только слабых кислот (сильные кислоты нивелированы по силе). В работе [30] была предложена количественная шкала силы кислот и оснований в любых растворителях. Сравнение между двумя кислотами или основаниями проводится по значениям степеней протекания кислотно-основных реакций с растворителем, которые суммированы (в некотором интервале концентраций) от 0 до 1. Это отвечает интегралу ( $S$ ) закона разбавления Оствальда, который равен единице для сильных кислот и оснований ( $S = 1$ ) и стремится к нулю для очень слабых кислот и оснований ( $S \rightarrow 0$ ). Например, сравнение силы хлороводородной и уксусной кислот проводят следующим образом. В воде  $S_{HCl} = 1$ ,

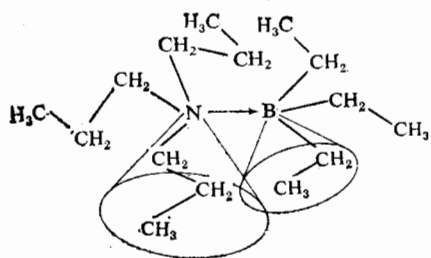


Рис. 8.1. Аддукт трипропиламин → триэтилборан как пример пространственных затруднений в размещении крупных заместителей у атомов азота и бора

а  $S_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ ; соотношение  $S_{\text{HCl}}/S_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  равно 110, т. е. хлороводородная кислота более чем в сто раз сильнее,

чем уксусная. Для двух слабых кислот (А и В) значение  $S_A/S_B$  близко к  $\sqrt{K_{к. А}/K_{к. В}}$ .

На устойчивость аддуктов, образующихся в реакциях между кислотами и основаниями Льюиса, такими, как амины и бораны или галогениды бора, влияет наличие крупных заместителей в молекулах одного или обоих реагентов. Очевидно, наиболее явный тип такого влияния — пространственные затруднения в размещении заместителей у атома азота и столь же крупных заместителей у атома бора (см. рис. 8.1, где показано строение аддукта трипропиламина с триэтилбораном). Вызываемые этими заместителями искажения известны как фронтальная деформация, которая может оказывать значительное влияние на устойчивость аддуктов, поскольку алкильные группы способны занимать вследствие вращения большой объем пространства. Второй аналогичный эффект — боковая деформация. Для образования сильной связи с помощью неподеленной пары электронов атом азота в аминах должен иметь тетраэдрическое окружение гибридных  $sp^3$ -орбиталей. Если алкильные заместители у атома азота достаточно крупные, они, вероятно, могут увеличить углы между связями в амине. При этом увеличится вклад  $s$ -орбиталей в образование связей с заместителями, а для неподеленной пары возрастет  $p$ -характер ее орбитали, что в конце концов приводит к треугольному строению молекулы с неподеленной электронной парой на чистой  $p$ -орбитали, мало способной к связыванию с молекулой кислоты (рис. 8.2).

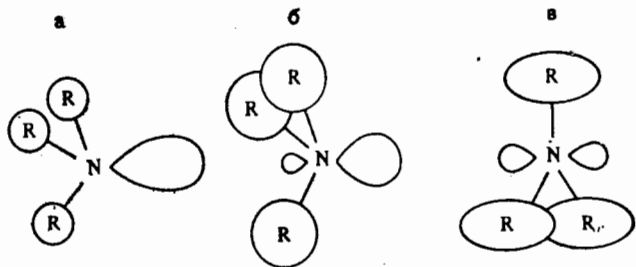
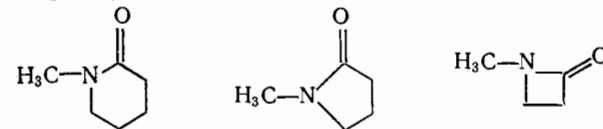


Рис. 8.2. Боковая деформация в замещенных аминах:

а — R — малый заместитель, амин — сильное основание; б — R — средний по размерам заместитель, искажение  $sp^3$ -гибридизации; в — R — очень большой заместитель,  $sp^2$ -орбитали +  $p$ -орбиталь, амин — слабое основание

Менее понятны причины, вызывающие внутреннюю деформацию. Для циклических аминов и эфиров, таких, как  $(\text{CH}_2)_n\text{O}$ , основность зависит от числа атомов в кольце. В таких соединениях гибридизация атомных орбиталей, а следовательно, способность их к перекрыванию и электроотрицательность атома — центра основности (N, O и др.), а также атомов углерода в кольце зависит от числа атомов в кольце, и для таких веществ нет простых правил предсказания силы их кислотных свойств.

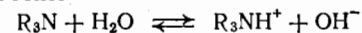
Рассмотрим ряд лактамов, у которых центр основности (атом кислорода) находится вне кольца:



С уменьшением числа атомов в кольце углы между связями должны также уменьшаться, а при этом снижается доля  $s$ -вклада в гибридизацию орбиталей атомов цикла и в электроотрицательность кольца. В связь с внешним атомом кислорода (центром основности) атом углерода вносит больший  $s$ -характер и повышает электроотрицательность карбонильной группы, поэтому она при меньшем кольце будет менее основной [31].

Меньшая основность триалкиламинов (см. разд. 8.1) также может быть объяснена наличием деформаций, кроме фронтальной, которая не может быть причиной пониженной основности третичных аминов.

Значения  $pK_b$  этих веществ измерены для водных растворов и отвечают равновесию



Здесь протон передается основанию без стерических затруднений благодаря своим очень малым размерам. Тем не менее возможна боковая деформация. Интересен тот факт, что основность аминов в газовой фазе меняется монотонно в ряду  $\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{Me}_2\text{NH} < \text{Me}_3\text{N}$ . Поэтому аномалия основности триметиламина в растворе должна обуславливаться влиянием растворителя. С одной стороны, энергия сольватации сопряженных кислот понижается в ряду  $\text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+$  и так же должна уменьшаться основность аминов-оснований. С другой стороны, эта же основность должна уменьшаться в обратной последовательности из-за электронного (индуктивного) воздействия. Две противоположные нелинейные зависимости дадут максимум или минимум свойства, в данном примере — максимум основности для диалкиламинов в водном растворе.

Лучшим способом оценки основности соединения является измерение его сродства к протону  $A_p$  в газовой фазе; оно обратно по знаку энтальпии реакции

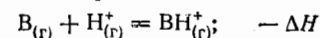




Таблица 8.3. Сродство к протону  $A_p$  ионов и молекул (в кДж/моль) [32]

Ионы		Молекулы		Ионы		Молекулы	
H <sup>-</sup>	1674	H <sub>2</sub>	423	AsH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1501	AsH <sub>3</sub>	768
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1742	CH <sub>4</sub>	536			CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub>	1000 [34]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1582	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	808			CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	874 [34]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1664	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	777			трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	816
CN <sup>-</sup>	1461	CO	582			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	824
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	938			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	825
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	923			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	808
		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	922			CH <sub>3</sub> C(O)H	790
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	908			CH <sub>3</sub> OH	734
		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	896			HCOOH	765
						HC(O)H	741
N <sup>3-</sup>	3084	NH <sub>2</sub> OH	370 [34]	O <sup>2-</sup>	2318 [33],		
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2565 [33]	NH <sub>3</sub>	858		2548	H <sub>2</sub> O	724
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1671	CH <sub>3</sub> CN	799	OH <sup>-</sup>	1671	CO <sub>2</sub>	530
NO <sup>-</sup>	1423	HCN	715	OOH <sup>-</sup>	1381	O <sub>2</sub>	423
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1360	Cl <sub>3</sub> N	795 [34]	S <sup>2-</sup>	2300 [33]	CH <sub>3</sub> SH	789
		NF <sub>3</sub>	556 [34]	SH <sup>-</sup>	1471	H <sub>2</sub> S	739
		N <sub>2</sub>	475	Se <sup>2-</sup>	2200		
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	944	SeH <sup>-</sup>	1417	H <sub>2</sub> Se	742
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	908	F <sup>-</sup>	1553	HF	469
		CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	857	Cl <sup>-</sup>	1393	HCl	586 [35]
PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1541	PH <sub>3</sub>	800	Br <sup>-</sup>	1351	HBr	590 [35]
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As	894	I <sup>-</sup>	1314	HI	607 [35]
						Kr	424
						Xe	478

К настоящему времени спектроскопическим методом измерено сродство к протону многих ионов и молекул (табл. 8.3).

Большой интерес вызывают попытки оценить изменение силы кислот и оснований Льюиса. Многие из них изучены в газовой фазе и в апротонных растворителях, в которых, как полагают, влияние сольватации минимально.

Для оценки силы таких кислот и оснований предложено несколько методов. Наиболее простой из них — расчет степени взаимодействия по энтальпии реакции. В некоторых случаях энтальпия может быть непосредственно измерена калориметрическим методом, но чаще ее рассчитывают по измеренным константам равновесия кислотно-основных реакций при различных температурах (наклон графической зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  равен  $\Delta H/R$ ). Для экспериментального измерения констант равновесия могут быть использованы разные варианты спектрофотометрического метода. Различие между поглощением одного из реагентов (кислоты или основания) и кислотно-основного

аддукта дает информацию о значении константы равновесия, поскольку поглощение прямо связано с концентрацией двух из трех веществ, участвующих в равновесии, а косвенно — с концентрацией третьего вещества.

В качестве примера рассмотрим реакцию между органическими карбонилами и иодом. Полоса поглощения карбонильной группы в ИК-спектре аддукта сдвинута относительно полосы поглощения свободного карбонила. В ИК-спектре равновесной смеси наблюдаются две полосы поглощения, по которым определяют концентрации свободного карбонила и аддукта. Кроме того, можно измерять и поглощение молекул иода в видимой области спектра [36, 37].

Для расчета значений энтальпии образования аддукта (в кДж/моль) в работе [38] предложено выражение, включающее параметры вклада кислот и оснований:

$$-\Delta H = 4,184 (E_A E_B + C_A C_B), \quad (8.3)$$

где  $E_A$  и  $C_A$  — параметры, характеризующие кислоту;  $E_B$  и  $C_B$  — параметры, характеризующие основание.

Параметр  $E$  отвечает способности веществ к электростатическому (ионному или диполь-дипольному) взаимодействию, а параметр  $C$  — способности образовывать ковалентные связи. Можно ожидать, что те кислоты, которые хорошо связываются электростатически (значение  $E_A$  велико), образуют наиболее устойчивые аддукты с основаниями, склонными к электростатическому связыванию (поскольку произведение  $E_A E_B$  будет большим). Наоборот, кислоты, хорошо связываемые ковалентно, образуют прочные аддукты с основаниями, хорошо связываемыми ковалентно. Выражение (8.3) удовлетворительно предсказывает энтальпию реакции многих кислот и оснований, особенно нейтральных.

Применение выражения (8.3) можно проиллюстрировать реакцией между пиридином ( $E_B = 1,17$ ,  $C_B = 6,40$ ) и иодом ( $E_A = 1,00$ ,  $C_A = 1,00$ ):

$$\begin{aligned} -\Delta H &= 4,184 (E_A E_B + C_A C_B) = 4,184 (1,17 \cdot 1,00 + 6,40 \cdot 1,00) = \\ &= 31,7 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{эксп}} = 32,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Если один или оба реагента заряжены, то при образовании аддукта происходит заметное перемещение электронной плотности от отрицательно заряженной к положительно заряженной частице. Перенос электронной плотности сопровождается энергетическими изменениями, подобно полному переходу электрона от одной частицы (энергия ионизации) к другой (сродство к электрону). В этом случае выражение (8.3) не дает удовлетворительных результатов. Поэтому в работе [39] предложено ввести третий параметр  $t_A t_B$ , оценивающий энергию переноса. Результирующее выражение имеет вид

$$-\Delta H = 4,184 (e_A e_B + c_A c_B + t_A t_B), \quad (8.4)$$

где  $e$  и  $c$  — параметры с тем же физическим смыслом, что в выражении (8.3).

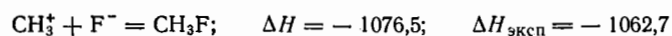
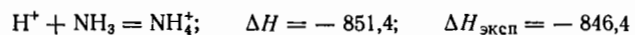
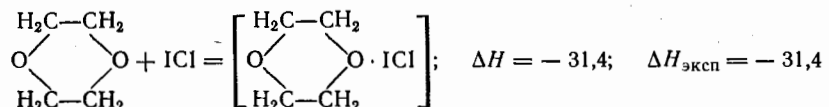


Таблица 8.4. Параметры выражений (8.3) и (8.4) для кислот Льюиса

Кислота А	$E_A$	$C_A$	$e_A$	$c_A$	$t_A$
Иод	1,00	1,00	0,231	1,200	0,122
Диоксид серы	0,920	0,808	3,777	0,721	0,010
Фенол	4,33	0,62	4,561	0,274	0,315
Монохлорид иода	5,10	0,83			
Хлорид сурьмы(V)	7,38	5,13			
Трифторид бора	9,88	1,62	2,000	1,668	0,914
Метил-катион $\text{CH}_3^+$			20,326	3,592	6,627
Протон $\text{H}^+$			8,654	8,554	15,040

Значения  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $e_A$ ,  $e_B$ ,  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $t_A$  и  $t_B$  для некоторых распространенных кислот и оснований приведены в табл. 8.4 и 8.5, а также в Приложении 5.

Параметры  $E$ ,  $C$ ,  $e$ ,  $c$  и  $t$  дают возможность предсказывать энтальпии еще не изученных реакций. Ниже приведены некоторые примеры реакций, для которых значения  $\Delta H$  (в кДж/моль) вначале были рассчитаны, а потом экспериментально измерены:



Другие примеры приведены в табл. 8.6.

Второй важный аспект этих параметров — теоретический, поскольку они дают возможность понять природу связывания. Так, если сравнить параметры  $C_A$  и  $E_A$  для иода и фенола, обнаруживается, что  $\text{I}_2$  ковалентно связывается в 2 раза сильнее, чем фенол; напротив, фенол почти в пять раз эффективнее связывается с помощью электростатических сил притяжения, чем иод. Это не является неожиданным ввиду того, что фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  — соединение, образующее сильные водородные связи. Напротив, молекула иода не имеет дипольного момента,

Таблица 8.5. Параметры выражений (8.3) и (8.4) для оснований Льюиса

Основание В	$E_B$	$C_B$	$e_B$	$c_B$	$t_B$
Пиридин	1,17	6,40	0,629	5,112	11,486
Метиламин	1,30	5,88	0,786	4,655	11,281
Аммиак	1,36	3,46	0,694	2,713	11,587
Триметилфосфин	0,84	6,55			
Хлорид-ион			5,111	2,730	17,508
Гидроксид-ион			6,599	34,817	2,394

Таблица 8.6. Расчетные и экспериментальные значения энтальпии кислотно-основного взаимодействия по Льюису

Кислота	Основание	$\Delta H$ , кДж/моль	
		расчет	эксперимент <sup>a</sup>
Протон $\text{H}^+$	Аммиак	-851,4	-846,4
	Метиламин	-905,0	-884,1
	Фторид-ион	-1536,8	-1553,5
	Хлорид-ион	-1384,5	-1394,5
	Гидрид-ион	-1669,0	-1675,3
Метил-катион $\text{CH}_3^+$	Аммиак	-420,9	-415,5
	Метиламин	-449,8	-461,5
	Фторид-ион	-1076,5	-1062,7
	Хлорид-ион	-961,1	-949,8
	Гидрид-ион	-1301,6	-1297,0
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Аммиак	-31,0	-32,6
	Метиламин	-34,3	-36,0
	Бензол	-4,6	
Иод $\text{I}_2$	Аммиак	-20,1	-20,1
	Метиламин	-30,1	-30,1
	Бензол	-6,3	-5,4

<sup>a</sup> Получены для реакций в газовой фазе либо в неполярных растворителях.

и поэтому должна реагировать с основаниями Льюиса, акцептируя электронную плотность по типу ковалентного связывания.

Сравним два основания — ацетонитрил и *n*-ксилол. Значение  $E_B$  для ацетонитрила намного больше, чем для *n*-ксилола  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , что отвечает наличию дипольного момента у молекулы ацетонитрила ( $\mu \approx 13$  Кл·м), тогда как молекулы *n*-ксилола неполярны. С другой стороны, значения  $C_B$  для этих соединений меняются обратным образом, что соответствует большей способности ароматического кольца к передаче  $\pi$ -электронов кислоте.

### 8.3. ЭНЕРГИЯ И ДЛИНА СВЯЗЕЙ В АДДУКТАХ КИСЛОТА — ОСНОВАНИЕ

При образовании полярной связи  $\text{X}^+ - \text{Y}^-$  в энергию взаимодействия вносят вклад три составляющие.

1. Энергия ковалентного связывания  $E_{\text{ков}}$ , обусловленная спариванием электронов. Она максимальна по значению в случае образования гомополярной связи и уменьшается при возрастании ионности связи.

2. Энергия Маделунга  $E_M$ , отвечающая кулоновскому притяжению эффективных зарядов  $\text{X}^{\delta+} - \text{Y}^{\delta-}$ :  $E_M = \delta^+ \delta^- / (4\pi r)$  (для молекул константа Маделунга равна 1,00). Она максимальна при формировании чисто ионной связи ( $\delta^+ = \text{Z}^+$ ) и уменьшается с понижением эффективных зарядов X и Y.

3. Энергия электроотрицательности  $E_x$ , равная сумме энергии ионизации и сродства к электрону. Это более сложная функция, чем  $E_M$  и  $E_{ков}$  [40, 41].

Рассмотрим энергию ионного резонанса преимущественно ковалентной связи (см. разд. 4.7). В первом приближении энергия ионного резонанса может быть приравнена к энергии Маделунга  $E_M$  и энергии электроотрицательности  $E_x$ , которые обуславливают стабилизацию молекулы XY в большой мере, чем вызывает дестабилизацию небольшая потеря  $E_{ков}$ .

В простейшем случае эти три вклада могут быть рассчитаны с помощью цикла Борна — Габера и уравнения Борна — Ланде (применительно к изолированным молекулам в газовой фазе). Ионные пары в газовой фазе («ионные молекулы») стабилизированы энергией Маделунга и дестабилизированы энергией  $E_x$ , затрачиваемой при образовании ионов. Если два иона соединяются в кислотно-основной реакции, электронная плотность смещается от аниона (основания) к катиону (кислоте). Произойдет небольшое снижение энергии Маделунга (из-за уменьшения зарядов ионов), однако появится некоторый выигрыш в энергии  $E_x$  (см. рис. 4.33, а, б). Таким образом, зависимость, представленную на рис. 4.33, в можно интерпретировать так: не имеет значения, какой подход к состоянию равновесия осуществляется — от пары  $A \cdot + B \cdot$  или от пары  $A^+ + :B^-$ . Наконец, связи  $A-B$  всегда присуща ковалентная энергия, отвещающая перекрыванию орбиталей.

Вернемся к параметрам уравнений (8.3) и (8.4). Произведения  $E_A E_B$  и  $S_A S_B$  отражают склонность к электростатическому или ковалентному взаимодействию кислоты и основания; произведение  $e_{AB}$  является мерой величины  $E_M$ ,  $s_{AB}$  — мерой  $E_{ков}$  и  $t_{AB}$  — мерой  $E_x$  [39]. Вклад энергии  $E_x$ , связанной с переносом электронной плотности, особенно велик для присоединения протона в газовой фазе. Это объясняется исключительно высоким значением отношения заряда протона к его размеру, что и обуславливает очень большое значение  $E_x$  при образовании аддукта ( $t_{H^+} = 15,040$ ) по сравнению с другими кислотами (даже с катионом  $H_3O^+$ ). По физическому смыслу параметр  $t_{AB}$  аналогичен параметру  $b$  уравнения Малликена — Джаффе (3.25). Так, метильные группы стабилизируют заряд (при малом значении параметра  $b$ ) по той же причине, по которой алкильные группы в виде ионов имеют более низкие значения  $t_A$ , чем протон: Me 6,627; Et 3,106; Pr 1,697; Bu 0,442.

Для определения зависимости длины связи от молекулярного окружения в работе [42] предложено три правила.

Правило 1. Чем более сильная и более короткая связь образуется в аддукте между донорным атомом (основанием Льюиса) и атомом-акцептором (кислотой Льюиса), тем больше увеличивается длина соседних связей в молекулах как донора, так и акцептора.

Если CD и AB — соответственно частицы основания (донорный атом D) и кислоты Льюиса (акцепторный атом A), то после образования аддукта  $C-D \rightarrow A-B$  длина связей в частицах CD и AB увеличивается из-за формирования новой связи  $D \rightarrow A$ . Другими словами, связь  $D-A$  образуется в какой-то степени за счет связей  $C-D$  и  $A-B$ .

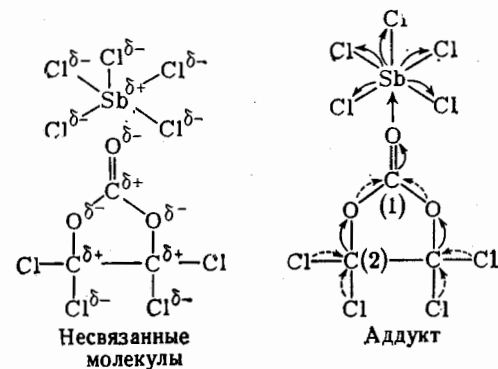
Ниже приведены данные, иллюстрирующие правило 1 для аддуктов с такой кислотой Льюиса, как трифторид бора  $BF_3$ :

	N—B, пм	B—F, пм
$BF_3$	—	130
$CH_3CN \cdot BF_3$	163	133
$NH_3 \cdot BF_3$	160	138
$N(CH_3)_3 \cdot BF_3$	158	139

Аналогично, понижается энергия и увеличивается длина связи в частицах RCO (основание) и  $I_2$  (кислота) при образовании аддукта  $RC-O \rightarrow I-I$ . При спектрофотометрическом изучении подобных реакций всегда будет наблюдаться в спектрах сдвиг полосы валентных колебаний группы CO; по степени этого сдвига обычно и проводится оценка основности органических карбонилсодержащих соединений.

Правило 2  $\sigma$ -Связь удлиняется, если в результате кислотно-основного взаимодействия имеет место электронный сдвиг от ядра, несущего положительный заряд; наоборот,  $\sigma$ -связь укорачивается, когда электронный сдвиг происходит в противоположном направлении.

Рассмотрим образование аддукта хлорида сурьмы(V) с тетрахлорэтиленкарбонатом:



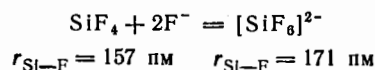
а) Связи  $Sb-Cl$  и  $C(1)=O$  удлиняются в соответствии с правилом 1 ( $Sb-Cl$  на 2—5 пм,  $C(1)=O$  от 115 до 122 пм). б) Связи  $C(2)-O$  (эфирные) ослабляются и удлиняются (от 140 до 147 пм), так как электронная плотность смещается от электроположительного углерода к электроотрицательному кислороду. в) Связи  $C(2)-Cl$  и  $C(1)-O$  (карбонатные) упрочняются и укорачиваются [ $C(2)-Cl$  от 176 до 174 пм,  $C(1)-O$ ]

Таблица 8.7. Длина связи в кислотах Льюиса и в их комплексах с основаниями [42]

Кислота	Длина связи М-Х, пм	Комплекс	Длина связи М-Х, пм
CdCl <sub>2</sub>	223,5	[CdCl <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	253
SiF <sub>4</sub>	157	[SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	171
TiCl <sub>4</sub>	218—221	[TiCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	235
ZrCl <sub>4</sub>	233	[ZrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	245
GeCl <sub>4</sub>	208—210	[GeCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	235
GeF <sub>4</sub>	167	[GeF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	177
SnBr <sub>4</sub>	244	[SnBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	259—264
SnCl <sub>4</sub>	230—233	[SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	241—245
SnI <sub>4</sub>	264	[SnI <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	285
PbCl <sub>4</sub>	243	[PbCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	248—250
PF <sub>5</sub>	154—157	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	173
SbCl <sub>5</sub>	231	[SbCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	247
SO <sub>2</sub>	143	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	150
SeO <sub>2</sub>	161	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	174
ICl	230	[ICl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	236
I <sub>2</sub>	266	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	283

от 133 до 125 пм] из-за сдвига электронной плотности от электроотрицательных хлора и кислорода к электроположительному углероду.

Правило 3. Если координационное число атома возрастает, то увеличивается и длина связей этого атома. Это правило иллюстрируется следующим примером (табл. 8.7):



Данное правило можно рассматривать как вариант правила 1, поскольку для связей Si—F, так же как ранее для связей B—F, ожидается удлинение при образовании аддукта.

#### 8.4. ЖЕСТКИЕ И МЯГКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

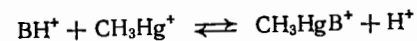
Вопросом систематизации центральных атомов и лигандов по устойчивости комплексных соединений занимаются давно. Одним из первых был предложен ряд устойчивости Ирвинга—Уильямса [43]. Для данного лиганда устойчивость комплексов двухзарядных ионов металлов меняется в следующем порядке: Ba<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Mg<sup>2+</sup> < Mn<sup>2+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup>. Этот порядок обусловлен уменьшением размеров ионов по ряду и влиянием поля лигандов.

Позднее было отмечено, что некоторые лиганды образуют наиболее устойчивые комплексы с такими центральными атомами, как Ag<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup> и Pb<sup>II</sup>, а другие лиганды — с Al<sup>III</sup>, Ti<sup>IV</sup> и Co<sup>III</sup>. Центральные атомы были разделены на группы а и б в соответствии с предпочтительностью образования связей [44, 45]. Группа а включает щелочные, щелочноземельные, легкие переходные металлы в высших степенях окисления (Ti<sup>IV</sup>, Cr<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>) и катион водорода H<sup>+</sup>. В группу б входят тяжелые переходные металлы и металлы в низших степенях окисления, например Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Hg<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup>.

Лиганды (донорные атомы) также можно разделить на две группы по устойчивости образуемых ими комплексов с металлами групп а и б. Например, устойчивость комплексов металлов группы а изменяется для атомов элементов VA—VIIA групп следующим образом: N ≫ P > As > Sb, O ≫ S > Se > Te, F > Cl > Br > I. Устойчивость комплексов металлов группы б изменяется в обратной последовательности. Так, фосфины R<sub>3</sub>P и тиоэфиры R<sub>2</sub>S проявляют значительно большую тенденцию к координированию атомами Hg<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup>, а для аммиака, аминов R<sub>3</sub>N, воды и фторид-иона предпочтительными будут Be<sup>II</sup>, Ti<sup>IV</sup> и Co<sup>III</sup>. Такая классификация оказалась весьма полезной при оценке и предсказании устойчивости комплексных соединений.

Пирсон предложил для классификации центральных атомов и лигандов в качестве кислот и оснований термины жесткий и мягкий [46, 47]. Жесткая кислота — это ион металла группы а, а жесткое основание — это лиганд типа аммиака или фторид-иона. Наоборот, мягкая кислота — это ион металла группы б, а мягкое основание — лиганд типа фосфина или иодид-иона. Можно отметить что жесткие реагенты (как кислоты, так и основания) — это небольшие частицы со слабой поляризуемостью, а мягкие кислоты и основания — большие по размерам и более поляризуемые частицы. Пирсон предложил также качественное правило (иногда называемое принципом Пирсона) для предсказания устойчивости комплексов, образующихся между кислотой и основанием: жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Любую кислоту или любое основание можно отнести к ряду мягких или жестких в зависимости от их сравнительной способности к взаимодействию с мягкими или жесткими реагентами. Например, основание В можно классифицировать как жесткое или как мягкое по поведению в следующем равновесии\*:



\* Если это равновесие изучают в водном растворе, то все вещества считаются гидратированными, например CH<sub>3</sub>Hg(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Экспериментальные данные по таким равновесиям представлены в [48].

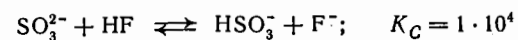
Таблица 8.8. Классификация кислот и оснований по их жесткости и мягкости

Кислоты	Основания
<b>Жесткие</b>	
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Be <sup>2+</sup> , Be(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O
Sc <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ce <sup>IV</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Pu <sup>4+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Ti <sup>IV</sup> , Zr <sup>IV</sup> , Hf <sup>IV</sup> , VO <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>VI</sup> , MoO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , WO <sup>4+</sup> .	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>VII</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>III</sup>	
BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , Al <sup>3+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup>	
CO <sub>2</sub> , RCO <sup>+</sup> , NC <sup>+</sup> , Si <sup>IV</sup> , Sn <sup>IV</sup> , CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>	
N <sup>III</sup> , RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , As <sup>III</sup>	
SO <sub>3</sub> , RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
Cl <sup>III</sup> , Cl <sup>VII</sup> , I <sup>V</sup> , I <sup>VII</sup>	
HX (молекулы со связью H—X)	
<b>Промежуточные</b>	
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub>
Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Os <sup>2+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , GaH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>
R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	
NO <sup>+</sup> , Sb <sup>III</sup> , Bi <sup>3+</sup>	
SO <sub>2</sub>	
<b>Мягкие</b>	
[Co(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>IV</sup>	H <sup>-</sup>
Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>I</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	R <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CN <sup>-</sup> , RNC, CO
BH <sub>3</sub> , Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , GaBr <sub>3</sub> , GaI <sub>3</sub> , Tl <sup>+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , карбены	SCN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As
п-Аццепторы: тринитробензол, хлоранил, хиноны, тетрацианоэтилен и др.	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>
HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup> , RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , Te <sup>IV</sup> , RTe <sup>+</sup>	I <sup>-</sup>
Br <sub>2</sub> , Br <sup>+</sup> , I <sub>2</sub> , I <sup>+</sup> , ICN	
O, Cl, Br, I, N, RO <sup>•</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	
M <sup>0</sup> (нейтральные атомы)	

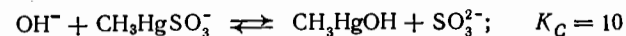
В конкуренции между жесткой (H<sup>+</sup>) и мягкой (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) кислотой жесткое основание определяет направление реакции влево, а мягкое основание — вправо\*.

Список жестких и мягких кислот и оснований приведен в табл. 8.8. Используя данные этой таблицы, важно помнить, что между мягкими и жесткими соединениями нет резкой границы. Это иллюстрируется наличием третьей (промежуточной) группы кислот и оснований. Но даже внутри групп жестких и мягких реагентов не все соединения имеют одинаковую жесткость или мягкость. Так, из ионов щелочных металлов, относящихся к жестким кислотам, самый крупный и наиболее поляризуемый катион цезия должен быть несколько мягче, чем катион лития. Точно так же азот, обычно жесткий из-за малых размеров, в присутствии поляризуемых заместителей может стать значительно мягче. Пиридин, например, обладает большей мягкостью, чем аммиак, и поэтому отнесен в промежуточную группу.

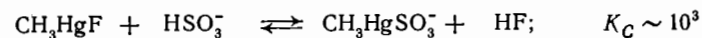
Следует различать жесткость и мягкость, с одной стороны, и силу кислот или оснований, с другой. Например, OH<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> — жесткие основания, а основность гидроксид-иона в ~ 10<sup>13</sup> раз больше, чем фторид-иона. Точно так же SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и Et<sub>3</sub>P можно рассматривать как мягкие основания, однако сила основания Et<sub>3</sub>P в 10<sup>7</sup> раз больше (по отношению к CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>). Известно, что сильные основания и кислоты вытесняют более слабые основания и кислоты, хотя это кажется нарушением принципа Пирсона. Например, более сильное и более мягкое основание (сульфит-ион) может замещать слабое и жесткое основание (фторид-ион), соединенное с жесткой кислотой (протоном H<sup>+</sup>):



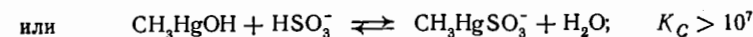
Подобным же образом очень сильное и жесткое основание (гидроксид-ион) может вытеснить более слабое и мягкое основание (сульфит-ион) из его соединения — мягкой кислоты:



В этих случаях сила оснований (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> > SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) достаточна, чтобы сдвинуть состояние равновесия в этих реакциях вправо, несмотря на принцип Пирсона. Однако принцип Пирсона и сила кислот и оснований могут направлять реакцию в одну сторону, например:



мягкий — жесткий — мягкий — жесткий —  
жесткий — мягкий — мягкий — жесткий



\* Интересно в связи с этим происхождение названия меркаптан — «захватывающий ртуть» (*mercury capturer*) вследствие протекания реакций между мягкими соединениями: Hg<sup>2+</sup> + 2RSH = Hg(SR)<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup>.

Таблица 8.9. Основность вещества по отношению к катиону метилртути и катиону водорода

$$\lg K(\text{CH}_3\text{Hg}^+) = \lg \left\{ \frac{[\text{CH}_3\text{HgB}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}^+][\text{B}]} \right\}; \lg K(\text{H}^+) = \lg \left\{ \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}^+][\text{B}]} \right\}$$

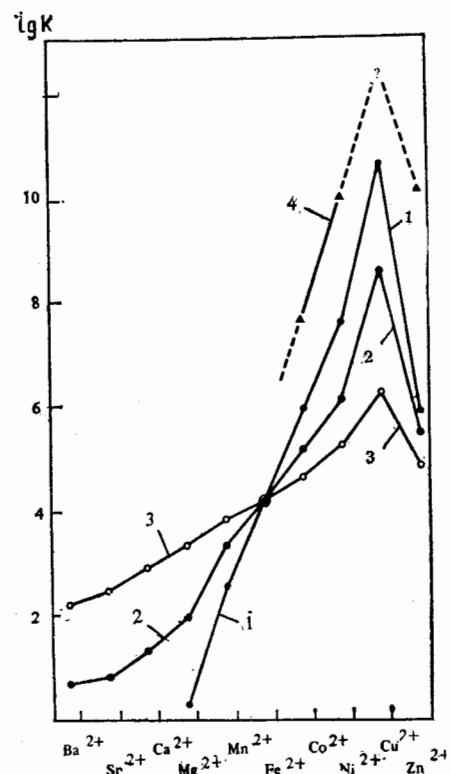
Основание B	Связываемый атом основания	$\lg K(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$	$\lg K(\text{H}^+)$
F <sup>-</sup>	F	1,50	2,85
Cl <sup>-</sup>	Cl	5,25	-7,0
Br <sup>-</sup>	Br	6,62	-9,0
I <sup>-</sup>	I	8,60	-9,5
OH <sup>-</sup>	O	9,37	15,7
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	O	5,03	6,79
S <sup>2-</sup>	S	21,2	14,2
HOС <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	S	16,12	9,52
NCS <sup>-</sup>	S	6,05	≈ 4
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S	8,11	6,79
SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>	S	10,90	< 0
NH <sub>3</sub>	N	7,60	9,42
NH <sub>2</sub> (n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N	2,60	3,06
Ph <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	9,15	≈ 0
Et <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	P	14,6	8,1
Et <sub>3</sub> P	P	15,0	8,8
CN <sup>-</sup>	C	14,1	9,14

Рассматривая кислотно-основные взаимодействия, надо учитывать и силу кислот и оснований, и принцип Пирсона. В табл. 8.9 указана сила различных оснований по отношению к протону H<sup>+</sup> и катиону метилртути CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>. Такие основания, как сульфид-ион S<sup>2-</sup> и триэтилфосфин Et<sub>3</sub>P — очень сильные в обоих случаях, но по отношению к CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> сила этих оснований в ≈ 10<sup>6</sup> раз выше, чем по отношению к H<sup>+</sup>. Отсюда следует вывод, что они — мягкие основания. Гидроксид-ион — сильное основание по отношению к обеим кислотам, причем его сила почти в 10<sup>6</sup> раз выше по отношению к H<sup>+</sup>, поэтому он — жесткое основание. Фторид-ион F<sup>-</sup> — слабое основание по отношению к обеим кислотам, но несколько сильнее по отношению к H<sup>+</sup>, что можно ожидать ввиду его жесткости.

Значение обоих факторов — кислотности и жесткости-мягкости — показано на рис. 8.3 на примере изменения устойчивости комплексов металлов ряда Ирвинга — Уильямса с некоторыми лигандами. Ряд Ирвинга — Уильямса для возрастающей устойчивости комплексов Ba<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup> отражает увеличение присутствующим металлам кислотности главным образом из-за уменьшения размеров ионов. При переходе к более мягкому иону Zn<sup>2+</sup> наблюдается снижение устойчивости. Для ионов металлов с большим числом d-электронов (после Fe<sup>2+</sup>) устойчивость комплексов растет по ряду донорных атомов O—N—S. Более жесткие ионы щелочноземельных и первых переходных металлов (мало или от-

Рис. 8.3. Устойчивость (lg K) комплексов Ba<sup>2+</sup>—Zn<sup>2+</sup> с различными лигандами [49]:

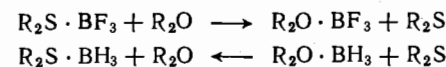
1—NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; 2—NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>; 3—C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 4—NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>



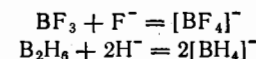
сутствуют d-электроны) связывают лиганды в возрастающем порядке S—N—O.

Жесткость или мягкость кислот и оснований не являются свойством, присущим отдельному атому в них, но вместе с тем зависит от заместителей. Введение мягких поляризуемых заместителей смягчает любой жесткий центр, а в присутствии заместителей, оттягивающих электроны, мягкость реагента снижается. Кислотный атом бора (B<sup>III</sup>) является промежуточным по жесткости. Добавление к нему трех атомов жесткого и электроотрицательного фтора делает бор жесткой кислотой Льюиса. Наоборот, с введением трех атомов мягкого и менее электроотрицательного водорода он становится мягкой кислотой.

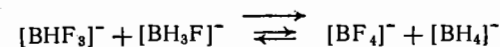
Различие в жесткости этих двух кислот бора (BF<sub>3</sub> и BH<sub>3</sub>) проявляется в противоположном направлении следующих реакций:



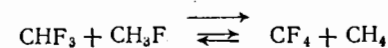
Аналогичным образом, жесткая кислота BF<sub>3</sub> предпочитает присоединять фторид-ион, а мягкая кислота B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — мягкий гидрид-ион:



Таким образом, состояние равновесия в приведенной ниже реакции оказывается сдвинутым вправо:



Фторпроизводные метана, изоэлектронные с этими соединениями, ведут себя подобным образом:



(эта реакция термодинамически возможна, но протекает очень медленно). Подобное влияние заместителей широко распространено в неорганической химии; оно позволяет объяснить тенденцию к образованию устойчивых производных с одинаковыми заместителями, а не с различными [50].

Принцип Пирсона выше рассматривался как эмпирическое правило; до сих пор химики еще не нашли точного его объяснения. Простейший подход к объяснению преимущественного взаимодействия жестких реагентов с жесткими и мягких реагентов с мягкими может базироваться на электростатических представлениях. Большинство типичных жестких кислот и оснований ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) образуют между собой ионные связи. Энергия Маделунга для ионной пары обратно пропорциональна межатомному расстоянию, поэтому чем меньше размеры ионов, тем сильнее притяжение между ними.

Электростатическое объяснение, однако, не может быть отнесено к взаимодействию мягких реагентов, так как энергия Маделунга для пары крупных ионов должна быть относительно невелика. Можно предположить, что преобладающим фактором в этом случае будет ковалентность. Для переходных металлов ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$  и др.) связи типа  $\text{Ag}-\text{Cl}$  имеют высокую степень ковалентности, что всегда относят за счет большой поляризующей способности и поляризуемости  $d$ -электронов. Выше было указано, что все действительно мягкие кислоты — это переходные металлы с шестью и более  $d$ -электронами, а металлы с конфигурацией  $d^{10}$  ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) — предельно мягкие кислоты.

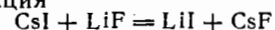
Полагают также [51, 52], что при взаимодействии кислот и оснований в соответствии с принципом Пирсона вносит вклад  $\pi$ -связывание, поскольку  $\pi$ -связи образуются легче, если реагентами являются ионы металлов в низкой степени окисления и с большим числом  $d$ -электронов (см. разд. 10). Ионы металлов группы  $b$  — мягкие кислоты Льюиса — удовлетворяют этому критерию. Такие лиганды, как монооксид углерода, фосфины, фосфиты и тяжелые галогены, образуют  $\pi$ -связи и все являются мягкими основаниями. Наличие  $d$ -орбиталей у лиганда усиливает  $\pi$ -связывание.

Наконец, следует отметить, что энергия сил дисперсионного взаимодействия растет с увеличением размеров и поляризуемости реагентов, и поэтому она может стабилизировать связь между двумя крупными и поляризуемыми (т. е. мягкими) атомами [53].

Как правило, реагенты с относительно высокой электроотрицательностью — жесткие, а с низкой — мягкие. Так, ион  $\text{Li}^+$ , являющийся жесткой кислотой, имеет в отличие от  $\text{Li}^0$  сравнительно высокую электроотрицательность из-за исключительного большого значения второй энергии ионизации. Наоборот, мягкие кислоты — ионы переходных элементов в низких степенях окисления ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и др.) — имеют относительно низкие энергии

ионизации и низкую электроотрицательность\*. Та же закономерность характерна для жестких и мягких оснований. Соотношение между жесткостью и электроотрицательностью помогает объяснить, почему трифторметильная группа и трифторид бора — более жесткие кислоты, чем метильная группа и боран.

В работе [55] рассмотрено несоответствие между принципом Пирсона и методом Полинга для определения электроотрицательности. Согласно методу Полинга энергия ионного резонанса пропорциональна квадрату разности электроотрицательностей (см. разд. 4.7). Это означает, что наибольшая стабилизация частицы достигается, если связи образуются между атомами элементов, сильно различающимися по электроотрицательности (таких, как цезий и фтор). Тогда, основываясь на предполагаемом повышении устойчивости частицы  $\text{CsF}$  благодаря энергии ионного резонанса в связи  $\text{CsF}$ , можно предсказать, что пойдет реакция

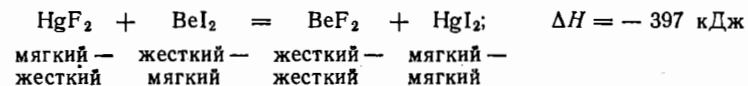


Экспериментально показано, что реакция идет в обратном направлении (по принципу Пирсона):



Два более жестких иона ( $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$ ) и два более мягких иона ( $\text{Cs}^+$  и  $\text{I}^-$ ) соединяются предпочтительнее.

Анализ этого очевидного несоответствия можно провести двояко. Вначале рассмотрим энтальпию атомизации следующих соединений:  $\text{LiF} + 573$ ,  $\text{CsF} + 502$ ,  $\text{LiI} + 347$ ,  $\text{CsI} + 335$  кДж/моль. Взаимодействие жестких реагентов ( $\text{LiF}$ ) приводит к образованию самой прочной связи, хотя и при взаимодействии мягких реагентов формируются устойчивые связи. Возможно, что этот пример с преимущественно ионными соединениями, в которых ковалентные взаимодействия не могут иметь места, и не является самым удачным. Рассмотрим реакцию, включающую более мягкие реагенты:



Энтальпии атомизации соединений таковы:  $\text{BeF}_2$  1264,  $\text{HgF}_2$  +536,  $\text{BeI}_2$  +577,  $\text{HgI}_2$  +293 кДж/моль. И в первом, и в этом примере движущей силой реакции является энергия образования продукта «жесткий — жесткий» ( $\text{LiF}$ ,  $\text{BeF}_2$ ), имеющая электростатическую природу.

Разделим энергию связи на составляющие («ковалентную», «ионную» и т. д.). Сначала рассмотрим связи как полностью ковалентные. Энергия разрыва гомоядерных связей хорошо

\* В отличие от электроотрицательности элементов жесткость и мягкость энергетически зависят не от всех атомных орбиталей, но главным образом от высших по энергии заполненных или низших по энергии незаполненных орбиталей [54].



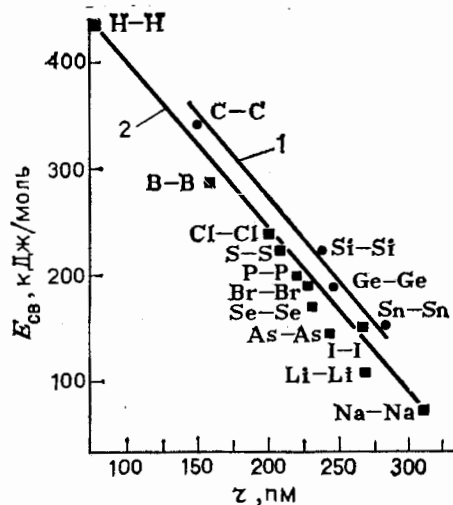


Рис. 8.4. Зависимость энергии разрыва гомоядерных связей от их длины [56]:  
 $1 - E = 588 - 1,58r$ ;  $2 - E = 555 - 1,55r$

коррелируется с их длиной (рис. 8.4). Малые по размерам атомы образуют сильные ковалентные связи, а большие — слабые ковалентные связи. Очевидные исключения из этого правила — слабые связи O—O, N—N и F—F, так как неподеленные пары электронов соседних атомов вызывают сильное отталкивание. Если бы его не было, то энергии связи составляли бы 350—

400 кДж/моль [57—59]; сравним, например, энергию и длину тройных связей N≡N (941 кДж/моль, 109,8 пм) и C≡C (837 кДж/моль, 120 пм). Даже связи между более крупными атомами, содержащими неподеленные пары электронов (Cl, S, Br и др.), несколько слабее, чем между атомами без таких пар (Si, Ge, Sn).

Зависимость, представленная на рис. 8.4, показывает, что взаимодействие жестких (малых) атомов нельзя считать чисто электростатическим, а взаимодействие мягких (крупных) атомов — чисто ковалентным. Наоборот, наиболее сильное ковалентное связывание достигается между малыми атомами (очень сильное перекрывание атомных орбиталей), поэтому самая сильная неполярная связь — это связь H—H (431 кДж/моль).

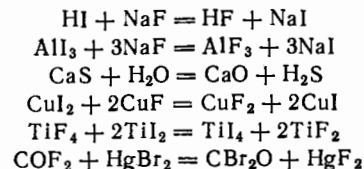
Рассчитывая вклады в энергию связи в такой молекуле (или ионной паре), как LiF, следует учитывать способность двух атомов к образованию сильной ковалентной связи, а также способность их к сильному притяжению. Поэтому химическая связь обычно имеет частично ионный, но и частично ковалентный характер; энергия такой связи максимальна. Из общей энергии связи LiF (573 кДж/моль) приблизительно  $1/4$  часть приходится на энергию ковалентного связывания,  $1/2$  — на энергию электростатического притяжения между эффективными зарядами атомов Li и F (равными примерно 0,67) и около  $1/4$  — на энергию переноса заряда от электроположительного лития к более электроотрицательному фтору (этот вклад приблизительно соответствует энергии ионного резонанса по Полингу) [60].

В заключение следует отметить, что рассмотренные в данном разделе подходы, концепции и правила отражают сложную и зависящую от многих факторов и условий химию кислот и оснований. Общая теория кислот и оснований пока не создана,

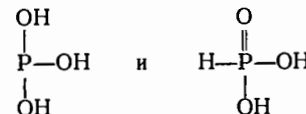
и при обсуждении одних явлений используют одну концепцию, а в других случаях — другую. Однако несомненно, что единая теория кислот и оснований будет выработана, и она окажется весьма полезной для систематики различных химических объектов и реакций.

### Контрольные вопросы

- Укажите, какое вещество —  $\text{BCl}_3$  или  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  — будет сильной кислотой Льюиса и объясните почему.
- Кислотность (по Льюису) галогенидов бора растет по ряду  $\text{BF}_3 - \text{BCl}_3 - \text{BBr}_3 - \text{BI}_3$ . Предложите возможное объяснение этого факта.
- Предскажите преимущественное направление (прямое, обратное) следующих реакций:

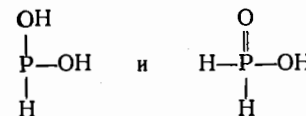


- Рассчитайте по циклу Борна — Габера сродство к протону галогенид-ионов. Результаты сравните с данными табл. 8.3.
- Проверьте расчетом по выражениям (8.3) и (8.4) данные табл. 8.6.
- Известно, что наиболее точные данные о взаимодействии кислот и оснований получают в опытах с соединениями в газовой фазе. Укажите факторы, которые вносят погрешность в результаты, если реакции проводят в растворах, особенно с использованием полярных растворителей.
- Рассчитайте приближенные значения  $pK_K$  для ортофосфорной и мышьяковой кислот. Какая из этих кислот и почему будет более сильной в водном растворе?
- Молекула кислоты состава  $\text{H}_3\text{PO}_3$  может быть представлена графическими моделями Льюиса для ее таутомеров:



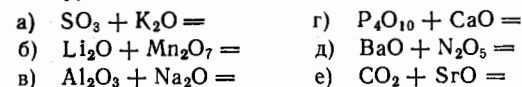
Известно, что для этой кислоты в водном растворе  $pK_K = 1,8$ . Установите правильную формулу кислоты в растворе. Ответ обоснуйте также, исходя из строения молекул.

Решите аналогичную задачу для молекулы кислоты состава  $\text{H}_3\text{PO}_2$  ( $pK_K = 2,0$ ):



8.9. Объясните, почему  $\text{H}_2\text{S}$  считают более мягким основанием, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , хотя сродство к протону у  $\text{H}_2\text{S}$  выше.

8.10. Составьте уравнения следующих реакций:



и укажите функцию каждого реагента по Луксу — Флуду.

8.11. Калий реагирует с графитом, образуя соединение внедрения — графитид  $KC_8$ . Составьте уравнение его реакции с водой и укажите тип этой реакции. Можно ли графитид калия применять в качестве основного или кислотного катализатора?

8.12. Расположите (не пользуясь табличными данными) следующие основания по возрастанию их сродства к прогону:  $NR_3$ ,  $S^{2-}$ ,  $NF_3$ ,  $O^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $OH^-$ ,  $Cl_3N$ ,  $N^{3-}$ . Проверьте Ваш ответ по данным табл. 8.3.

8.13. По выражениям (8.3) и (8.4) рассчитайте энтальпию образования аддуктов типа 1:1 между кислотами  $H^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $BF_3$ ,  $SbCl_5$  и основаниями  $OH^-$ ,  $H^-$ ,  $PMe_3$ ,  $Cl^-$ .

8.14. Объясните увеличение длины связи N—H при переходе от аммиака (101,5 пм) к катиону аммония (103,1 пм).

## 9. ХИМИЯ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Подавляющее большинство химических реакций протекает в водных или неводных растворах. Химики-органики чаще используют неполярные растворители, например тетрахлорид углерода и бензол, а химики-неорганики применяют, помимо воды, такие полярные растворители, как аммиак, серная и уксусная кислоты, диоксид серы, галогениды неметаллов.

Химия растворов тесно связана с кислотно-основными свойствами веществ (см. разд. 8). Так, реакции в неводных растворителях часто рассматривают с позиций теории сольво-систем, образование сольватов — как кислотно-основные взаимодействия и даже окислительно-восстановительные реакции — как кислотно-основные в рамках теории Усановича.

Возможность использования веществ в качестве жидких растворителей определяется их физическими свойствами, в первую очередь температурами плавления и кипения. Эти параметры указывают на пределы жидкого состояния вещества и, таким образом, определяют потенциальную область их использования как среды растворов. Более фундаментальное значение имеет диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  вещества. Чтобы ионные соединения легко давали растворы, растворители должны иметь высокие значения  $\epsilon$ , поскольку электростатическое притяжение между ионами обратно пропорционально диэлектрической проницаемости среды:

$$E = \frac{q^+q^-}{4\pi r \epsilon}$$

Например, энергия притяжения между двумя ионами в воде составляет немногим больше 1% от энергии притяжения тех же ионов в отсутствие растворителя ( $\epsilon_{H_2O} = 81,7 \cdot \epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума).

Другие растворители с высокими значениями  $\epsilon$  по своей способности растворять соли будут похожи на воду.

Ниже приведены физико-химические свойства воды как растворителя:

Температура плавления  $0^\circ C$   
 Температура кипения  $100^\circ C$   
 Плотность  $1,00 \text{ г/см}^3$  при  $4^\circ C$   
 Относительная диэлектрическая проницаемость  $81,7$  при  $18^\circ C$   
 Удельная электропроводность  $4 \cdot 10^{-8} \text{ См/см}$  при  $18^\circ C$   
 Вязкость  $0,101 \text{ Па} \cdot \text{с}$  при  $20^\circ C$   
 Ионное произведение  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$  при  $25^\circ C$

Наиболее важным свойством воды является высокая диэлектрическая проницаемость, что обеспечивает хорошую растворимость в воде ионных и полярных веществ. Сольватирующие свойства воды и некоторые следствия из них были обсуждены в гл. 7. Электрохимические реакции в воде см. в разд. 9.3.

### 9.1. РАСТВОРЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучены растворы многих неводных растворителей [1—4]; в данном разделе обсуждение ограничено лишь несколькими самыми типичными. Из протонных растворителей выбраны аммиак (основный растворитель) и серная кислота (кислотный растворитель), а из апротонных — трифторид брома и оксид-трифторид фосфора.

**Аммиак.** По-видимому, он наиболее изучен из всех неводных растворителей. Физико-химические свойства аммиака представлены ниже:

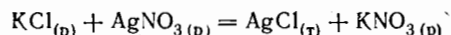
Температура плавления  $-77,7^\circ C$   
 Температура кипения  $-33,38^\circ C$   
 Плотность  $0,725 \text{ г/см}^3$  при  $-70^\circ C$   
 Относительная диэлектрическая проницаемость  $26,7$  при  $-60^\circ C$   
 Удельная электропроводность  $1 \cdot 10^{-11} \text{ См/см}$   
 Вязкость  $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$  при  $-33^\circ C$   
 Ионное произведение  $K_s = 5,1 \cdot 10^{-27} \text{ моль}^2/\text{л}^2$

Диэлектрическая проницаемость аммиака намного меньше, чем у воды. Это сказывается в снижении способности аммиака растворять ионные кристаллы, особенно те, в состав которых входят многозарядные ионы. Так, в аммиаке практически нерастворимы многие карбонаты, сульфаты и ортофосфаты. Однако по отношению к некоторым веществам растворяющая способность аммиака выше, чем можно было бы ожидать, основываясь только на значении его диэлектрической проницаемости. Полагают, что в этих случаях имеет место стабилизирующее взаимодействие между растворяемым веществом и аммиаком.

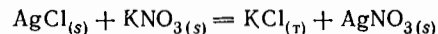
Первый тип такого взаимодействия — образование устойчивых амминкомплексов между аммиаком в качестве лиганда и катионами солей, например  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Второй тип взаимодействия — образование аммиакатов (сольватов) неопределенного состава вследствие проявления ван-дер-ваальсовых сил

при взаимной поляризации частиц растворенного вещества и аммиака. Поэтому по отношению к неполярным веществам аммиак является лучшим растворителем, чем вода. Ионные соединения, содержащие большие по размерам и сильно поляризуемые ионы (иодид, тиоцианат), достаточно хорошо растворяются в аммиаке.

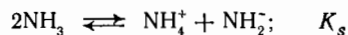
В среде аммиака реакции осаждения протекают так же, как и в воде, но следует учитывать возможные различия в растворимости веществ в этих двух растворителях. Так, хлорид серебра (I) малорастворим в воде, и поэтому в водном растворе хорошо идет следующая реакция:



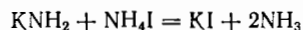
В аммиаке, наоборот, малорастворимым является хлорид калия, чем и объясняется обменная реакция:



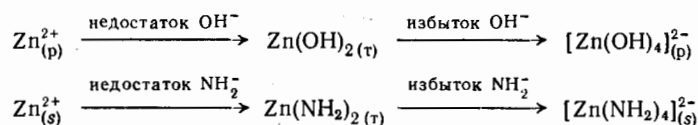
Аммиак подвергается автоионизированию



и поэтому реакции типа

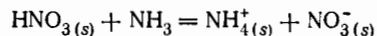
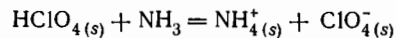


являются; по существу, реакциями нейтрализации. Очевиден параллелизм в следующих реакциях, протекающих в воде и в аммиаке:

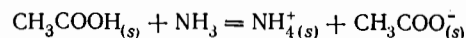


Амид цинка (II) можно считать амфотерным соединением в аммиаке, подобно гидроксиду цинка (II) в воде.

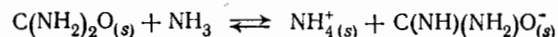
Все кислоты, являющиеся по отношению к воде сильными, являются также сильными по отношению к аммиаку:



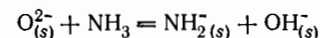
Кислоты, слабые в водном растворе (вплоть до  $pK_k = 12$ ), полностью нивелируются в аммиаке и становятся одинаково сильными:



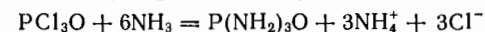
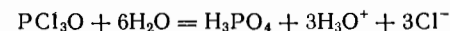
Более того, вещества, которые совсем не проявляют кислотных свойств в воде, ведут себя в аммиаке (сильноосновном растворителе) как слабые кислоты:



Таким образом, большинство веществ проявляет в аммиаке свойства кислоты, и лишь некоторые исключительно сильные основания в воде сохраняют свои свойства в аммиаке:

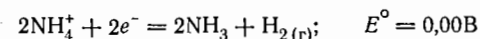


Хорошо изучены реакции аммонолиза, многие из них аналогичны реакциям гидролиза, протекающим в воде, например:

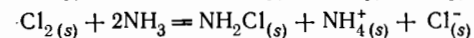
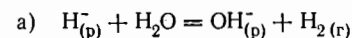


Тем же способом, который используют для воды, может быть установлена шкала pH для растворов в аммиаке:  $\text{pH} = 0$  (1 M раствор  $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{pH} = 13,5$  ( $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-]$ , нейтральная среда),  $\text{pH} = 27$  (1 M раствор  $\text{NH}_2^-$ ).

Для измерения потенциалов окислительно-восстановительных пар в аммиаке в качестве стандартного электрода (подобно стандартному водородному электроду в водном растворе) можно выбрать такой, на котором протекает реакция



Следует отметить подобие многих окислительно-восстановительных реакций в воде и аммиаке:



Итак, химия растворов веществ в аммиаке весьма сходна с химией водных растворов. Главные отличия — повышенная основность аммиака и его более низкая, чем у воды, диэлектрическая проницаемость. Последняя не только снижает растворимость ионных кристаллов, но и способствует образованию ионных пар и ионных кластеров. Поэтому многие соединения, растворенные в аммиаке, оказываются в значительной степени ассоциированными.

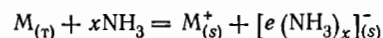
При внесении небольшой порции щелочного металла в сосуд Дьюара, наполненный жидким аммиаком, последний немедленно приобретает интенсивно синий цвет. Если ввести в аммиак большее количество щелочного металла, то вначале на поверхности синей жидкости можно наблюдать появление жидкой фазы бронзового цвета, затем окраска всей жидкости постепенно изменяется из синей в бронзовую\*.

Выпаривание аммиака позволяет выделить все количество щелочного металла\*\*. Это необычное явление удивляет химиков с момента его открытия

\* Цезий представляет собой исключение. Он дает окрашенный раствор в аммиаке, но не образует двухфазной системы.

\*\* В 1000 г аммиака можно растворить 246 г натрия при  $-33,8^\circ\text{C}$ . — *Прим. ред.*

(1864). Полного теоретического объяснения этим экспериментальным наблюдениям не найдено, что предлагаемая ниже интерпретация является общепринятой [5, 6]. Как показывает эксперимент, окраска разбавленного раствора щелочного металла в аммиаке не зависит от природы металла, плотность раствора очень близка к плотности чистого аммиака, а проводимость раствора того же порядка, что и проводимость электролитов, растворенных в аммиаке; кроме того, раствор обладает парамагнитными свойствами, что свидетельствует о наличии неспаренных электронов ( $g$ -фактор метода ЭПР очень близок к таковому для свободного электрона). Все это было объяснено тем, что в разбавленном растворе щелочные металлы  $M$  диссоциируют, образуя катионы  $M^+$  и анионы — сольватированные электроны:



Диссоциация на катион и анион обуславливает электролитическую проводимость раствора, а большое число неспаренных электронов делает его парамагнитным; при этом значение  $g$ -фактора показывает, что взаимодействие между молекулами растворителя и электроном весьма слабое. Принято считать, что электроны, слабо сольватированные окружающими молекулами, находятся в полостях структуры жидкого аммиака, которые возникают в результате отталкивания между этими электронами и электронами молекул  $NH_3$ . Синяя окраска раствора обусловлена поглощением с максимумом при  $\approx 1500$  нм.

Таким образом, синие (очень разбавленные) растворы щелочных металлов в аммиаке содержат сольватированные электроны, которые по свойствам должны приближаться к гипотетическому и наивысшему по силе основанию — свободному электрону (см. разд. 8.1). Такие растворы метастабильны, и при внесении катализатора сольватированный электрон превращается в амид-ион:

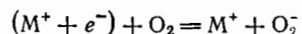


Концентрированный раствор щелочного металла в аммиаке характеризуется бронзовым цветом и заметным металлическим блеском, очень низкой плотностью, проводимостью и магнитной восприимчивостью такого же порядка, как у металлов. Эти свойства позволяют рассматривать «бронзовый раствор» как «разбавленный металл», или жидкий сплав, в котором электроны ведут себя как в металле, но атомы металла раздвинуты (по сравнению со структурой чистого металла) молекулами аммиака [7].

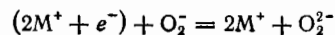
Наиболее изучены растворы щелочных металлов в аммиаке. Растворы других металлов и в других растворителях во многом проявляют аналогичные свойства. Щелочноземельные металлы ( $Mg$ — $Ba$ ) легко образуют растворы в аммиаке, но при испарении растворителя остается твердый аммиакат  $M \cdot xNH_3$ . Лантаноиды с устойчивой степенью окисления (+II), например европий и иттербий, также растворяются в аммиаке. При катодном восстановлении растворы иодида алюминия, хлорида бериллия, галогенидов тетраалкилалюминия окрашиваются в синий цвет, они содержат, по-видимому,  $Al^{3+}$  и  $3e^-$ ,  $Be^{2+}$  и  $2e^-$ ,  $R_4N^+$  и  $e^-$  соответственно.

Из других изученных растворителей металлов некоторую склонность к образованию растворов этого типа показали амины, эфиры, гексаметилфосфорамид. Типичные синие растворы наиболее устойчивы в эфирах благодаря стабилизации катионов за счет комплексообразования [8]. Сольватированный электрон обнаруживается даже в воде, но с очень малым временем жизни ( $\approx 10^{-3}$  с) [9].

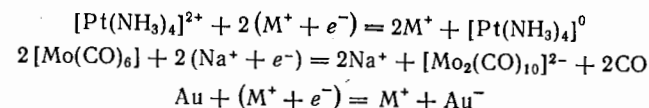
Такие электроны в растворе — хорошие восстановители. Например, в этих растворах легко получить чистые образцы надпероксидов щелочных металлов:



Надпероксид-ион далее восстанавливается до пероксида:



Некоторые металлы, входящие в состав комплексов, могут быть переведены в необычное состояние окисления:



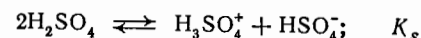
Химия электронидов металлов ( $M^+ + e^-$ ) активно изучается. Так, выделено кристаллическое вещество, которое, как полагают, представляет собой комплексный электронид цезия  $[CsL]^+e^-$ , где  $L$  — лиганд. Это вещество окрашено в темно-синий цвет, имеет единственный максимум поглощения при 1500 нм и не содержит никаких анионов, кроме электронов [10].

**Серная кислота.** Физико-химические свойства серной кислоты следующие [11, 12]:

Температура плавления 10,371 °C  
 Температура кипения 300 °C (с разложением)  
 Плотность 1,83 г/см<sup>3</sup> при 25 °C  
 Относительная диэлектрическая проницаемость 110 при 20 °C  
 Удельная электропроводность  $1,04 \cdot 10^{-2}$  См/см при 25 °C  
 Вязкость 2,454 Па·с при 20 °C  
 Ионное произведение  $K_s = 2,7 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> при 25 °C

Диэлектрическая проницаемость серной кислоты даже выше, чем у воды, что определяет ее как хороший растворитель для ионных кристаллов и вызывает сильное автоионизирование. Высокая вязкость (почти в 25 раз больше, чем для воды) создает некоторые экспериментальные трудности; при работе с ней вещества медленно растворяются, медленно кристаллизуются и «осушаются». Более того, растворитель, который хорошо удерживается полученными кристаллами, трудно удалить испарением, так как давление пара серной кислоты очень мало.

Автоионизирование серной кислоты приводит к образованию сольватированного протона (катиона сульфатотриводорода) и гидросульфат-иона:



Раствор гидросульфата калия, содержащий сильное основание  $HSO_4^-$ , может быть оттитрован раствором некоторого вещества, содержащим ионы  $H_3SO_4^+$ . При титровании, проведенном кондуктометрическим методом, достигается минимум проводимости раствора в точке нейтрализации, что подтверждает существование реакции автоионизирования.

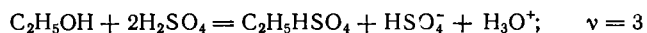
Лучший метод получения информации о природе растворенных в серной кислоте веществ — это измерение точки замерзания растворов. Криоскопическая постоянная  $k$  для серной кислоты равна 6,12 кг·°C/моль. Для идеальных растворов понижение температуры замерзания по сравнению с температурой плавления чистого растворителя определяется выражением

$$\Delta T = kC_{m\nu} \quad (9.1)$$

8\*

где  $C_m$  — молярная концентрация;  $\nu$  — число частиц, образуемых одной молекулой растворимого вещества в растворе.

Например, этанол реагирует с серной кислотой так:



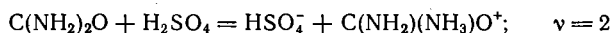
Обнаружено, что все вещества, имеющие основной характер в воде, проявляют основность и в серной кислоте:



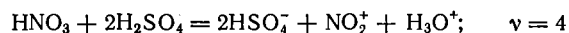
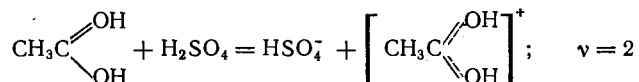
Сама вода также является в серной кислоте основанием:



Такие амиды, как карбамид, будучи кислотами в аммиаке, принимают протоны от серной кислоты и по отношению к ней являются основаниями:

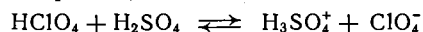


Уксусная кислота — слабая в водном растворе, а азотная кислота — сильная; в серной кислоте обе ведут себя как основания:

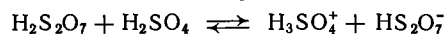


Таким образом, серная кислота — сильнокислотный растворитель; поэтому почти все растворимые вещества реагируют с ней как основания, переводя молекулы  $H_2SO_4$  в гидросульфат-ионы. Из-за высокой склонности молекулы  $H_2SO_4$  отдавать протоны почти все основания будут нивелированы по силе к аниону растворителя, иону  $HSO_4^-$ .

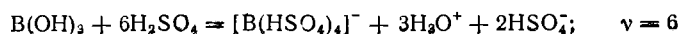
Хлорная кислота известна как одна из сильнейших кислот, однако в серной кислоте она ведет себя как очень слабая кислота (почти неэлектролит):



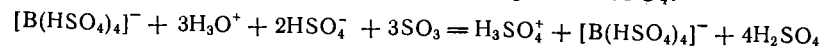
Одно из немногих растворенных веществ, обладающих кислотными свойствами в серной кислоте, это дисерная кислота, которая образуется из триоксида серы и серной кислоты:



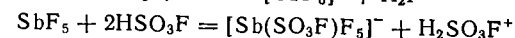
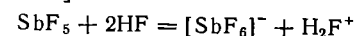
Единственной, действительно сильной кислотой по отношению к серной кислоте является тетракис(гидросульфато)борат(III) водорода  $H[B(HSO_4)_4]$ . В чистом виде это соединение не выделено, но могут быть получены его растворы в серной кислоте:



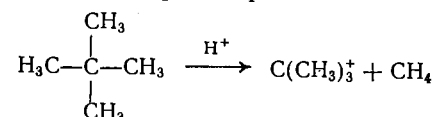
Добавлением  $SO_3$  удаляют ионы  $H_3O^+$  и  $HSO_4^-$ :



Растворы сильных кислот в сильнокислотных растворителях — это эффективные протонирующие реагенты, их называют *сверхкислотами* [13, 14]:



К наиболее типичным реакциям с участием сверхкислот, протекающим во фторсульфоновой кислоте и фтороводороде как растворителях, относится протонирование алканов:



Даже столь непохожие на основания вещества, как Xe,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и  $CO_2$ , могут принимать ионы  $H^+$  от сверхкислот, хотя,

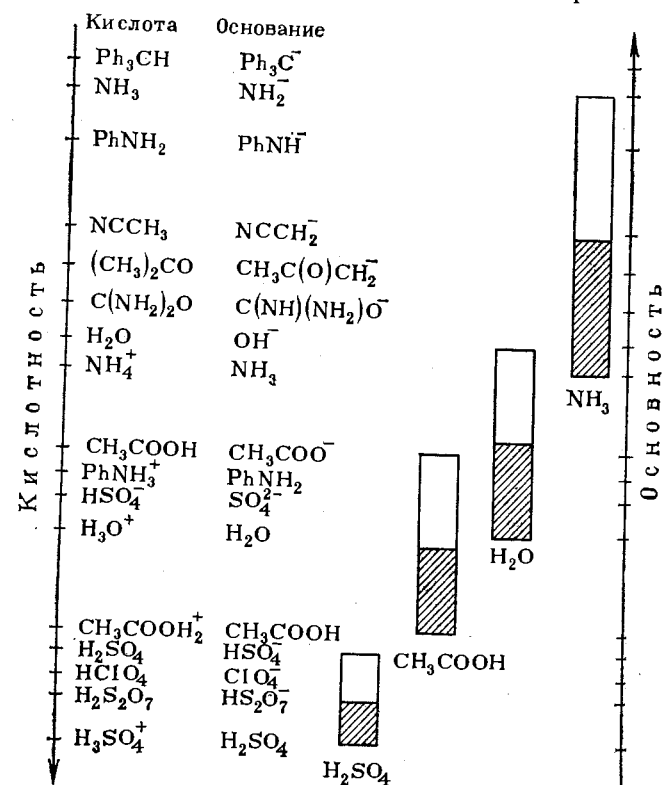


Рис. 9.1. Шкала кислотности для растворителей: серная кислота, уксусная кислота, вода и аммиак (области кислых растворов заштрихованы)

возможно, и очень слабо. До сих пор не наблюдалось протонирования только Ag, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

За исключением некоторых различий в физико-химических свойствах, три протонных растворителя, рассмотренные выше (вода, аммиак и серная кислота) имеют сходство в кислотно-основном поведении. Они подвергаются автоионизированию, причем процесс происходит посредством переноса протона от одной молекулы растворителя к другой с образованием сольватированного протона (кислота по Брэнстеду, кислота по теории сольво-систем) и депротонированного аниона (основание по Брэнстеду, по Льюису и по теории сольво-систем).

Вместе с тем эти три растворителя имеют различные значения кислотности и основности, поэтому их склонность протонировать или депротонировать растворенное вещество неодинакова. Вода, очевидно, менее кислотна, чем серная кислота, но более кислотна, чем аммиак. Уксусная кислота по кислотности располагается между водой и серной кислотой. Рис. 9.1 графически иллюстрирует относительные кислотность и основность четырех растворителей по отношению к различным кислотно-основным сопряженным парам\*. Произвольно взятая кислота будет более сильной, чем любая, расположенная выше, и, наоборот, произвольно взятое основание будет сильнее любого, расположенного ниже. Все вещества, расположенные внутри пределов для данного растворителя, дифференцируются им и ведут себя как слабые протолиты; при этом образуются кислые или основные (для воды — щелочные) растворы. Все вещества, расположенные выше и ниже указанных пределов, нивелируются растворителем\*\*.

Рассмотрим пример использования шкалы, приведенной на рис. 9.1. Уксусная кислота в водном растворе ведет себя как кислота, или, точнее, эквивалентная смесь уксусной кислоты и ацетат-ионов будет иметь pH < 7, т. е. CH<sub>3</sub>COOH как кислота в воде сильнее, чем CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> как основание. Если уксусную кислоту растворить в серной кислоте, она будет вести себя, как сильное основание, и все молекулы CH<sub>3</sub>COOH перейдут в ионы CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub><sup>+</sup> (см. выше).

При растворении в аммиаке уксусная кислота будет вести себя, как сильная кислота, и все молекулы CH<sub>3</sub>COOH превратятся в ионы CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Различное поведение уксусной кислоты как протолита: сильная кислота в аммиаке, слабая кислота в воде и сильное основание в серной кислоте — зависит от кислотности выбранного растворителя. С другой стороны, при растворении в серной кислоте смеси CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> произойдет полный переход ацетат-ионов в молекулы CH<sub>3</sub>COOH, а молекул CH<sub>3</sub>COOH — в ионы CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub><sup>+</sup> (см. выше). Наоборот, при растворении в аммиаке смеси

\* В последующем обсуждении и при рассмотрении рис. 9.1 следует помнить, что порядок кислот и оснований указывается приближенно. На местоположение данного вещества в шкале кислотности влияют различные сольватационные эффекты. Так, кислотность воды зависит от того, является ли она растворенным веществом в другом растворителе или сама служит растворителем.

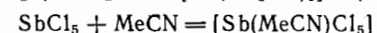
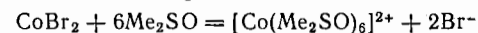
\*\* Область кислых растворов в данном растворителе (т. е. область повышенной концентрации катионов данного растворителя) отвечает содержанию эквивалентной смеси кислоты и основания данной сопряженной пары, для которой  $K_k > K_0$ . Наоборот, область основных растворов (т. е. область повышенной концентрации анионов данного растворителя) отвечает неравенству  $K_k < K_0$ . Верхний и нижний пределы кислотности для данного растворителя определяются его значением  $K_s = K_k \cdot K_0$ . Сопряженные пары, расположенные выше верхнего предела для данного растворителя, проявляют в нем свойства только сильного основания (т. е. протолитические свойства проявляет только основание сопряженной пары, а кислота не будет протолитом в этом растворителе). Сопряженные пары, расположенные ниже нижнего предела, проявляют свойства только сильной кислоты. — *Прим. ред.*

CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub><sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COOH все катионы ацетатодиводорода перейдут в молекулы CH<sub>3</sub>COOH, а последние — в ацетат-ионы CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

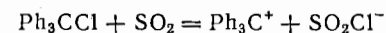
Обобщая поведение кислот и оснований, следует отметить, что необходимо учитывать, во-первых, кислотность и основность, присущие растворителю, во-вторых, кислотность и основность, присущие растворенному веществу, и, в-третьих, зависящий от этого тип взаимодействия между ними: либо протолитическое равновесие между растворенным веществом и растворителем (для слабых кислот или оснований), либо необратимая протолитическая реакция (для сильных кислот и оснований). Наконец, надо помнить, что растворы электролитов получаются только в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Растворители с низкими значениями ε образуют растворы слабых электролитов независимо от кислотности и основности обоих компонентов раствора.

**Апротонные растворители.** Обсужденные выше растворители имели один общий признак — наличие в их составе способного к переносу протона. В этом разделе рассмотрены растворители, не ионизирующиеся путем переноса протона (апротонные растворители). Такие растворители удобно разделить на три группы.

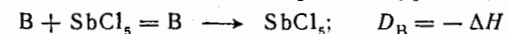
К первой группе относятся растворители типа тетрахлорида углерода и циклогексана; они неполярны, не образуют сольватов и не подвергаются автоионизированию, вследствие чего могут быть использованы только как растворяющая среда, например, при определении параметров *E* и *C* для уравнения (8.3). Вторая группа состоит из тех апротонных растворителей, молекулы которых полярны, однако автоионизирование у них отсутствует. Примерами растворителей этого типа служат ацетонитрил MeCN, диметилацетамид MeC(O)NMe<sub>2</sub>, диметилсульфоксид Me<sub>2</sub>SO и диоксид серы SO<sub>2</sub>. Их полярность обуславливает основные свойства, т. е. в данном случае сильную сольватацию (координацию) катионами и другими кислотными центрами:



Некоторые оксиды и галогениды неметаллов могут вести себя как акцепторные растворители, реагируя с анионами и другими центрами основности:



Внутри этой группы растворители отличаются различной реакционной способностью, которую количественно можно охарактеризовать донорностью растворителя *D*, т. е. мерой его основности (донорной способности) [15, 16]. Она определяется как энтальпия реакции с обратным знаком между основанием *B* и выбранной кислотой Льюиса — хлоридом сурьмы (V):



Значения *D<sub>B</sub>* позволяют проводить сравнительную оценку донорной способности различных растворителей (табл. 9.1). Следует отметить, что четкой корреляции между донорностью и диэлектрической проницаемостью не наблюдается. Некоторые растворители с относительно высокими значениями ε, такие, как



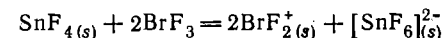
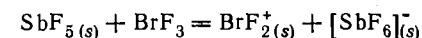
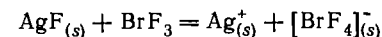
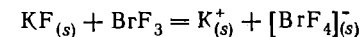
Таблица 9.1. Донорность  $D$ , акцепторность  $A$  и относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon/\epsilon_0$  некоторых растворителей [16, 17]

Растворитель	$D$	$A$	$\epsilon/\epsilon_0$
Ацетилхлорид	0,7	—	15,8
Ацетон	17,0	12,5	20,7
Ацетонитрил	14,1	19,3	36
Бензилцианид	15,1	—	—
Бензоилфторид	2,3	—	—
Бензоилхлорид	2,3	—	23
Бензол	0,1	8,2	2,3
Бензонитрил	11,9	15,5	25,2
Бутиронитрил	16,6	—	—
изо-Бутиронитрил	15,4	—	—
Вода	18	54,8	81,7
Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля)	24,0	10,2	—
Диметилацетамид	27,3	13,6	37,8
Диметилсульфоксид	29,8	19,3	45
Диметилформамид	24,0	16,0	36,7
Диоксан	14,8	10,8	2,2
Дихлорметан	—	20,4	8,9
Дихлорэтиленкарбонат	3,2	16,7	—
N,N-Диэтилацетамид	32,2	—	—
Диэтиловый эфир	19,2	3,9	4,3
N,N-Диэтилформамид	30,9	—	—
Метанол	20,0	41,3	32,6
Метилацетат	16,5	—	6,7
N-Метилпирролидинон	27,3	13,3	—
Метилсульфоновая кислота	—	126,1	—
Нитробензол	4,4	14,8	34,8
Нитрометан	2,7	20,5	38,6
Оксид-дихлорид селена	12,2	—	—
Оксид-трис(диметиламин) фосфора	38,6	10,6	—
Оксид-трихлорид фосфора	11,7	—	13,9
Оксидифторфенилфосфор	16,4	—	—
Оксидихлорфенилфосфор	18,5	—	—
Оксохлордифенилфосфор	22,4	—	—
Пиридин	33,1	14,2	12,3
Пропанол	18,0	33,5	20,1
Пропиленкарбонат	15,1	18,3	65,1
Пропионитрил	16,1	—	27
Тетрагидрофуран	20,0	8,0	7,3
Тетраметилсульфон (сульфолан)	14,8	—	44
Тетрахлорид углерода	—	8,6	2,2
Тетрахлорэтиленкарбонат	0,8	—	—
Тионилхлорид	0,4	—	9,3
Трибутилфосфат	23,7	—	—
Триметилфосфат	23,0	—	—
Трифторсульфоновая кислота	—	129,1	—
Трифторуксусная кислота	—	105,3	39
Трихлорметан	—	23,1	4,8
Уксусная кислота	—	52,9	6,2
Уксусный ангидрид	10,5	—	21
Формамид	—	39,8	110
Хлорид сурьмы(V)	—	100,0	3,2
Этанол	19,0	37,1	24,3
Этилацетат	17,1	—	6,0
Этиленкарбонат	16,4	—	—
Этиленсульфит	15,3	—	—

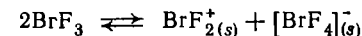
нитрометан (38,6 $\epsilon_0$ ) и пропиленкарбонат (65,1 $\epsilon_0$ ), имеют очень слабую донорную способность ( $D = 2,7$  и  $15,1$  соответственно). Наоборот, сильные доноры не всегда имеют высокую диэлектрическую проницаемость, например пиридин ( $D = 33,1$  и  $\epsilon = 12,3\epsilon_0$ ) и диэтиловый эфир ( $D = 19,2$  и  $\epsilon = 4,3\epsilon_0$ ).

Драго [18] подверг критике концепцию донорности из-за того, что она не идет дальше рассмотрения различий в жесткости и мягкости растворителей как кислотно-основных реагентов (или электростатических и ковалентных различий). Ограниченность расчета донорности по отношению к одной кислоте ( $\text{SbCl}_5$ ) уменьшает информацию наполовину по сравнению с результатами расчета по уравнению (8.3), включающему четыре параметра. Позже концепция донорности была расширена введением альтернативного понятия акцепторности  $A$ , которое количественно характеризует электрофильное поведение растворителя (см. табл. 9.1) [17].

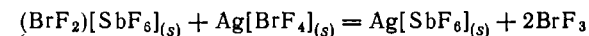
Третья группа апротонных растворителей — это высокополярные и подвергающиеся автоионизированию вещества. Они обычно проявляют высокую реакционную способность, и их трудно сохранить в чистом виде. Некоторые из них, хотя и медленно, реагируют с материалом контейнеров из диоксида кремния и электродами из золота и платины. Представителем этой группы растворителей является трифторид брома, который фторирует многие вещества, например, переводит  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  в  $(\text{BrF}_2)[\text{SbF}_6]$ ,  $\text{GeO}_2$  — в  $(\text{BrF}_2)_2[\text{GeF}_6]$ ,  $\text{PBr}_5$  — в  $(\text{BrF}_2)[\text{PF}_6]$  и  $(\text{NO})\text{Cl}$  — в  $(\text{NO})[\text{BrF}_4]$ . Взаимодействие с фторидами ограничивается комплексообразованием:



Предполагаемая реакция автоионизирования  $\text{BrF}_3$  описывается уравнением\*

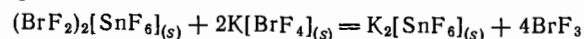


Если в приведенных выше реакциях образуются только ионы  $\text{BrF}_2^+$ , говорят об образовании кислых растворов, а если только ионы  $[\text{BrF}_4]^-$  — основных растворов. Реакции, подобные следующей:



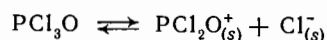
\* Оно основано на изучении электропроводности  $\text{BrF}_3$  и на экспериментально доказанном существовании ионов  $[\text{BrF}_4]^-$  в солях типа  $\text{K}[\text{BrF}_4]$ . Образование катиона  $\text{BrF}_2^+$  только предположительное, основанное на изучении аналогичного соединения  $\text{ICl}_3$ , в котором рентгеноструктурным анализом установлено существование ионов  $\text{ICl}_2^+$  и  $[\text{ICl}_4]^-$  [11].

можно считать реакциями нейтрализации; при титровании раствора одного реагента раствором другого точка эквивалентности, соответствующая минимуму проводимости системы, достигается при мольном отношении реагентов 1:1. Аналогичная реакция нейтрализации

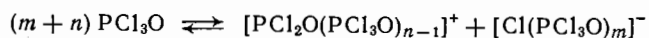


имеет точку эквивалентности при отношении 1:2.

Подобный, но менее реакционноспособный апротонный растворитель — оксид-трихлорид фосфора [11, 15, 19]. Его предполагаемая реакция автоионизирования

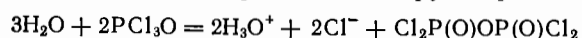


иногда изображается с учетом сольватации:

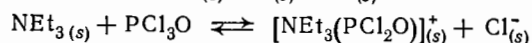
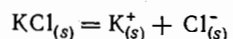


Ионное произведение растворителя  $\text{PCl}_3\text{O}$  составляет  $K_s = = [\text{PCl}_2\text{O}^+] [\text{Cl}^-] \leq 5 \cdot 10^{-14}$ .

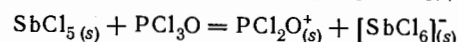
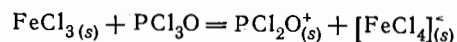
Изучить процесс автоионизирования  $\text{PCl}_3\text{O}$  исключительно сложно, поскольку в присутствии следов воды его электропроводность обуславливается протеканием другой реакции:



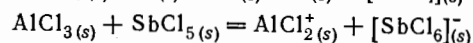
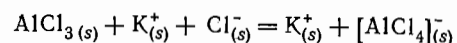
Вещества, которые растворяются в оксид-трихлориде фосфора с образованием хлорид-ионов, являются основаниями (сильными, как  $\text{KCl}$ , или слабыми, как  $\text{NEt}_3$ ):



Большинство хлоридов ведут себя в этом растворителе как кислоты:



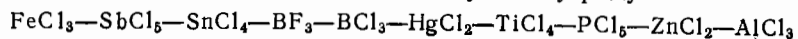
Основные растворы можно оттитровать кислотами; точка нейтрализации фиксируется кондуктометрическим, потенциометрическим, фотометрическим и другими методами. В растворе  $\text{PCl}_3\text{O}$  некоторые хлориды, например  $\text{AlCl}_3$ , проявляют амфотерные свойства:



По данным изучения таких реакций донорные свойства хлоридов в  $\text{PCl}_3\text{O}$ -растворе уменьшаются по следующему ряду:

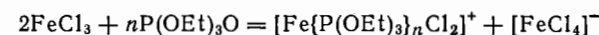
$[\text{NR}_4]\text{Cl} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{PCl}_5 - \text{Cl}_2 - \text{BCl}_3 - \text{SnCl}_4 - \text{AlCl}_2^+ - \text{HgCl}_2 - \text{SbCl}_5$ ,

а их акцепторные свойства — по следующему ряду:

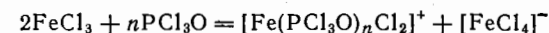


Порядок указанных веществ неоднозначен, так как многие из них имеют близкие донорные и акцепторные свойства, которые зависят также от присутствия других ионов в растворе. Это не является необычным для растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 13,9\epsilon_0$ ), в котором легко образуются ионные пары, влияющие на устойчивость продуктов реакций. Из приведенных данных следует, что хорошие доноры, как правило, плохие акцепторы хлорид-иона (исключения редки, например,  $\text{HgCl}_2$ ).

Возможная интерпретация реакций в растворителях, таких, как  $\text{PCl}_3\text{O}$ , противоречива. Так, в работе [11] предложена как альтернатива координационная модель. Хлорид железа(III) растворяется в триэтилфосфате и образует тетрахлоферрат(III)-ионы  $[\text{FeCl}_4]^-$ , как и в растворе  $\text{PCl}_3\text{O}$ . Однако триэтилфосфат не может вести себя как донор хлорид-ионов, следовательно, в этом растворителе перенос хлорид-ионов должен происходить от одной молекулы  $\text{FeCl}_3$  к другой:

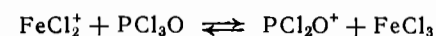


Ввиду сходства физических и химических свойств  $\text{PCl}_3\text{O}$  и  $\text{P}(\text{OEt})_3\text{O}$  можно предположить, что образование ионов  $[\text{FeCl}_4]^-$  в  $\text{PCl}_3\text{O}$  происходит в результате подобной реакции:



Показано, что одинаковая координационная способность растворителей, содержащих группу  $\text{P}=\text{O}$ , и в меньшей степени значения их диэлектрической проницаемости более важны для объяснения механизма реакций в них, чем химические различия между ними, т. е. предполагаемое автоионизирование и перенос хлорид-ионов для  $\text{PCl}_3\text{O}$ , отсутствие этих свойств у  $\text{P}(\text{OEt})_3\text{O}$ .

С другой стороны, известно [15], что катион дихлорожелеза(III)  $\text{FeCl}_2^+$  не существует в разбавленных растворах  $\text{PCl}_3\text{O}$ . Он обнаружен только в концентрированных растворах и в присутствии сильной кислоты, такой, как  $\text{SbCl}_5$ ; в этих условиях донорная способность растворителя возрастает, и хлорид-ионы отрываются от молекул хлорида железа(III). Такая точка зрения предлагалась и ранее [20]; одновременно указывалось, что катионы и анионы растворителя являются самыми сильными кислотой и основанием в данном растворителе, которые могут существовать в нем без нивелирования. В триэтилфосфате, не вызывающем нивелирующего действия, катион дихлорожелеза(III) существует, и он устойчив. В растворителе  $\text{PCl}_3\text{O}$ , напротив, происходит нивелирование, а именно:



Если катион дихлорожелеза (III) сильнее по кислотности, чем ион  $\text{PCl}_2\text{O}^+$ , равновесие будет сдвинуто вправо, если наоборот, более сильной кислотой является  $\text{PCl}_2\text{O}^+$ , равновесие будет сдвинуто влево. Важно отметить, что ни теория сольво-систем, ни координационная модель не позволяют предсказать направление смещения равновесия. Чтобы сделать такое предсказание, нужно учесть электронную плотность на центральных атомах в  $\text{FeCl}_2^+$  и  $\text{PCl}_2\text{O}^+$  (которые еще неизвестны).

Кислотность хлорида железа (III) определяется свойствами катиона  $\text{Fe}^{3+}$  (малый радиус, большой заряд). Такой катион лишь частично компенсирует свой заряд тремя хлорид-ионами, поэтому стремится еще повысить электронную плотность и уменьшить свой положительный заряд. Вот почему  $\text{FeCl}_3$  проявляет кислотные свойства в любом растворителе. При отсутствии источника хлорид-ионов в  $\text{P}(\text{OEt})_3\text{O}$  или в разбавленных растворах  $\text{PCl}_3\text{O}$  хлорид железа (III) проявляет меньшую кислотность, чем в концентрированных растворах  $\text{PCl}_3\text{O}$ .

## 9.2. РАСТВОРЫ-РАСПЛАВЫ СОЛЕЙ

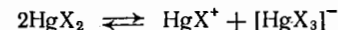
Химия расплавов солей — одна из областей, получивших свое развитие в последние годы [11, 21—24]. Расплав двух солей, одна из которых взята в преобладающем количестве, а другая соль — в меньшем количестве, можно рассматривать как раствор, в котором первая соль является растворителем, а вторая — растворенным веществом. Такие растворы-расплавы отличаются от водных растворов тем, что в них растворитель обладает повышенной химической устойчивостью (относительно связей в нем и его реакционной способности), а также тем, что могут быть достигнуты очень высокие концентрации растворенных веществ.

Основываясь на структуре жидкости, расплавляемые соли можно условно разделить на две группы. Первая группа состоит из ионных соединений типа галогенидов щелочных элементов. При плавлении структура этих веществ изменяется очень незначительно. Координационное число уменьшается от шести (кристалл) до примерно четырех (расплав). Дальний порядок, характерный для структуры кристаллов, нарушается, но ближний порядок (окружение каждого катиона анионами, и наоборот) еще сохраняется.

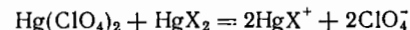
Расплавленные соли являются очень хорошими электролитами благодаря наличию большого числа ионов. Наиболее широко применяемый метод их изучения — криоскопический. Например, если растворитель — расплав хлорида натрия, то число частиц, образуемых одной молекулой растворяемого вещества, составит:  $\nu_{\text{KF}} = 1$ ,  $\nu_{\text{BaF}_2} = 3$  и т. д. Интересно отметить, что если растворитель и растворенное вещество в растворе-расплаве содержат одноименный ион, то значение  $\nu$  уменьшается.

Так, раствор-расплав фторида натрия в хлориде натрия имеет  $\nu_{\text{NaF}} = 1$ .

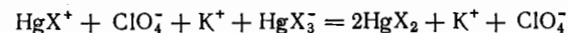
Во второй группе расплавляемых солей относят ковалентные вещества. Эти соединения способны плавиться, давая отдельные молекулы, хотя может происходить и автоионизирование. Например, для галогенидов ртути (II) плавление сопровождается реакцией



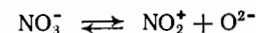
Кислые растворы в  $\text{HgX}_2$  можно получить, повышая концентрацию  $\text{HgX}^+$ , а основные растворы — повышая концентрацию  $[\text{HgX}_3]^-$ :



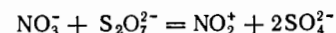
При смешивании кислых и основных растворов протекают реакции нейтрализации:



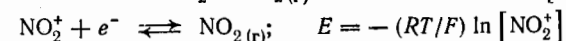
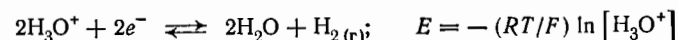
В расплавах нитратов в равновесии находятся следующие ионы [24]:



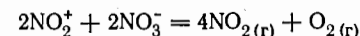
Полагают, что катион нитроила  $\text{NO}_2^+$  — аналог катиона оксония в воде; если к расплаву нитрата добавляют акцептор оксид-иона, расплав становится кислым:



Так же, как с помощью водородного электрода можно измерить концентрацию катионов оксония в воде, с помощью электрода, изготовленного из платины, над которым пропускают газообразный диоксид азота, можно измерить концентрацию ионов  $\text{NO}_2^+$ :

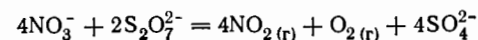


К сожалению, измерение осложняется тем, что катион нитроила и нитрат-ион могут реагировать между собой, хотя и медленно:



Поэтому кислые нитратные растворы-расплавы разлагаются с выделением диоксида азота и кислорода.

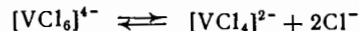
Интерпретация приведенных выше реакций возможна с позиций теории сольво-систем, однако, их следует считать лишь предположительными, поскольку не все химики признают существование иона  $\text{NO}_2^+$  [25, 26]. Например, при объяснении реакций, подобных приведенным выше, можно не учитывать промежуточное образование иона  $\text{NO}_2^+$ :



Спектры поглощения ионов переходных элементов в расплавах солей, например хлоридов, легко интерпретируются на основании энергии СКП. Хлорид-ион создает относительно слабое поле, поэтому все ионы металлов высокоспиновые. Поскольку концентрация хлорид-ионов в расплаве постоянна и размерные факторы вряд ли должны иметь большое значение (ионы металлов незначительно отличаются по размерам), то критерием при выборе координационного числа (4 или 6) является энергия СОО [33]. Хром(III) существует только в виде октаэдрического комплекса  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ , что и следует из большого значения энергии СОО (см. табл. 10.11) и высокого заряда иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Для  $\text{Ti}^{III}$  и  $\text{V}^{III}$  вследствие меньших значений энергии СОО четырех- и шестикоординационные комплексы существуют в равновесии:



Предполагается, что ионы  $M^{2+}$  проявляют склонность к тетраэдрической координации. Только ион  $\text{V}^{2+}$ , имеющий максимально возможную энергию СОО, способен образовать октаэдрический комплекс, находящийся в равновесии с тетраэдрическим:



Для всех других ионов  $M^{2+}$  переходных элементов 4-го периода известны только тетраэдрические комплексы типа  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ .

**Тетрагональное искажение октаэдрического поля.** Если два лиганда в *транс*-положениях в октаэдрическом комплексе (например, лиганды на оси  $z$ ) оказываются сдвинутыми (ближе или дальше) от центрального атома  $M$  по сравнению с другими четырьмя лигандами, то говорят, что строение комплекса является тетрагонально искаженным. Обычно такие искажения нежелательны, поскольку они приводят к уменьшению энергии связывания.

Тетрагональное искажение октаэдрических комплексов обычно вызывает эффект Яна — Теллера. Теорема Яна — Теллера утверждает, что строение нелинейной молекулы в вырожденном электронном состоянии подвергается искажению, которое приводит к понижению симметрии, снятию вырождения и понижению энергии [34—37]. Рассмотрим рис. 10.20, на котором показано геометрическое расположение лигандов при тетрагональном искажении октаэдрической симметрии (в результате удаления лигандов от центрального атома вдоль оси  $z$ ). Вследствие этого лиганды в меньшей степени взаимодействуют с орбиталями, имеющими  $z$ -компоненту ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), и эти орбитали оказываются стабилизированными, а орбитали без  $z$ -компоненты ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) — дестабилизированными (рис. 10.21). Степень дополнительного расщепления  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -уровней невозможно предсказать, но следует ожидать, что  $\delta_1 > \delta_2$ , и оба эти параметра значительно меньше  $10Dq$ .

Теорема Яна — Теллера непосредственно не предсказывает, какой тип искажения будет иметь место:  $z$ -лиганды могут удаляться от центрального атома, как это показано на рис. 10.20, но могут и приближаться к нему.

Эффект Яна — Теллера можно рассмотреть на основании физической картины, более наглядной, чем абстрактная теорема [31]. Отметим, что электронная конфигурация, подвергающаяся

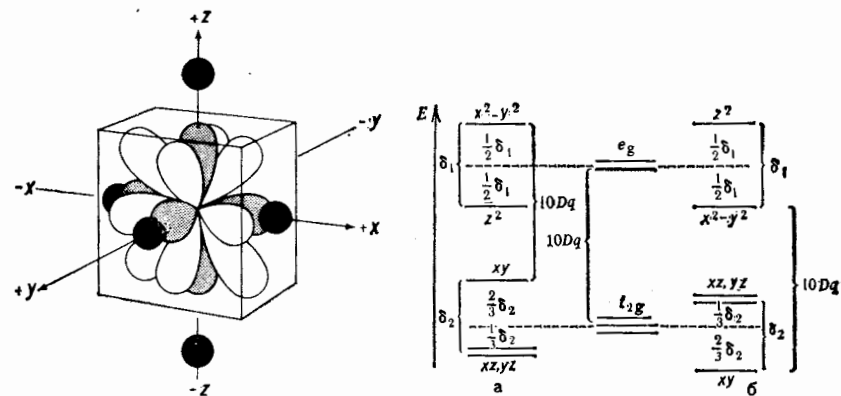


Рис. 10.20. Геометрическое расположение лигандов при тетрагональном искажении октаэдрической симметрии (удаление лигандов вдоль оси  $z$ ).

Рис. 10.21. Энергетическая диаграмма  $d$ -орбиталей в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле ( $10Dq \gg \delta_1 > \delta_2$ ) при удалении лигандов вдоль оси  $z$  (а) и при приближении лигандов вдоль оси  $z$  (б).

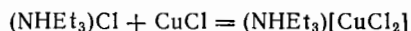
ян-теллеровскому искажению, например  $d^1$ , не является сферически симметричной. Допустим, что неспаренный электрон находится на  $d_{z^2}$ -орбитали. В процессе образования квазиоктаэдрического комплекса лиганды, приближающиеся к центральному атому вдоль оси  $z$ , будут отталкиваться этим неспаренным электроном, т. е. энергия притяжения между центральным атомом и электронами лигандов будет меньше в направлении  $z$ , чем в направлении  $x$  и  $y$ . Такая анизотропия приведет к образованию более сильных (более коротких) связей с  $x$ - и  $y$ -лигандами и более слабых (более длинных) связей с  $z$ -лигандами (тетрагональное искажение с удалением  $z$ -лигандов). Наоборот, если неспаренный электрон находится на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, то результатом будет укорачивание связей между атомом  $M$  и  $z$ -лигандами (тетрагональное искажение с приближением  $z$ -лигандов).

Предположим, что искажению Яна — Теллера подвергается комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Ион  $\text{Ti}^{3+}(d^1)$  в октаэдрическом поле имеет конфигурацию  $t_{2g}^1$ . Однако уровень  $t_{2g}$  трижды вырожден, а теорема Яна — Теллера запрещает заполнение его единственным электроном без искажения строения комплекса. [Отметим, что для иона  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  вырождение отсутствует\*.] Если имеет место искажение, то трехкратное вырождение  $t_{2g}$ -уровня снимается (см. рис. 10.21) и неспаренный электрон занимает более низкую по энергии орбиталь ( $xy$ ).

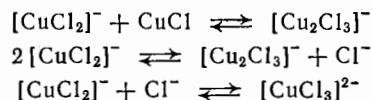
\* Уровень  $t_{2g}$  трижды вырожден всегда. Однако для иона  $\text{Ti}^{3+}$  он может быть записан тремя разными способами (один электрон); а)  $xy^1xz^0yz^0$ , б)  $xy^0xz^1yz^0$ , в)  $xy^0xz^0yz^1$ , тогда как для иона  $\text{Cr}^{3+}$  — одним способом (три электрона,  $xy^1xz^1yz^1$ ). По теореме Яна — Теллера заполнение  $t_{2g}$ -уровня тремя электронами не запрещается, и искажения не должно быть.

Высокотемпературные реакции в промышленности получили большое применение, и изучение их химизма продолжается.

Термин расплавы солей относится не только к высокотемпературным системам, некоторые соли — жидкие уже при комнатной температуре. Например, при смешивании кристаллических хлорида триэтиламмония и хлорида меди(I) протекает эндотермическая реакция с получением светло-зеленого маслообразного продукта. Наиболее вероятно, что происходит координация второго хлорид-иона атомом меди с образованием дихлорокупрат(I)-иона  $[\text{CuCl}_2]^-$ :

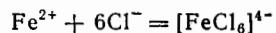


Вначале полагали, что низкая энергия кристаллической решетки продукта с крупным катионом и крупным анионом настолько мала, что соединение не кристаллизуется даже при комнатной температуре. Однако такие соединения, как тетрафенилборат(III) триэтиламмония и дибромокупрат(I) триэтиламмония, оба твердые, хотя содержат еще более крупные анионы. Причина низкой температуры плавления дихлорокупрата(I) триэтиламмония, возможно, обусловлена следующими равновесиями:



Доказательство существования этих равновесий получено из данных по комбинационному рассеянию света; в спектре наблюдался неразрешенный пик поглощения, приписанный иону  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ . Введение в систему  $\text{CuCl}$  или  $\text{Cl}^-$  увеличивает или уменьшает этот пик, что указывает на соответствующий сдвиг приведенных выше равновесий. Таким образом, в системе, по-видимому, содержатся анионы четырех видов, и примеси снижают температуру плавления  $(\text{NEt}_3)[\text{CuCl}_2]$ . Такая интерпретация реакции между  $(\text{NEt}_3)\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}$  подтверждается тем, что продукт — маслообразный и никогда не образует кристаллов с четкой температурой плавления, а застывает в виде стекла при  $\approx 0^\circ\text{C}$ .

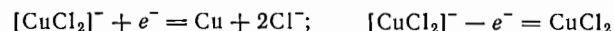
Расплавы солей при комнатной температуре представляют практический интерес. Некоторые из химических процессов, осуществляемых в высокотемпературных расплавах хлоридов, могут быть проведены при комнатной температуре, например, в растворе  $(\text{NEt}_3)[\text{CuCl}_2]$  протекает реакция:



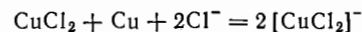
В обоих случаях происходит комплексобразование, хотя состав продукта различается по координационному числу железа.

Большой интерес вызывает использование таких систем в качестве и растворителя, и реагента в гальваническом элементе [28]. Если два сетчатых платиновых электрода погрузить в жид-

кие хлорокупраты(I) и подвести к ним разность потенциалов, элемент начинает заряжаться. При достижении менее чем 1% зарядной емкости элемента разность потенциалов стабилизируется на уровне 0,85 В и остается постоянной вплоть до полной зарядки элемента. Полуреакции, протекающие при зарядке элемента, таковы:



При самопроизвольном протекании реакций в обратном направлении получают напряжение 0,85 В при малой силе тока. Основной недостаток такого элемента заключается в том, что  $\text{CuCl}_2$  растворяется в расплаве и нарушает работу элемента в результате взаимодействия с материалом электродов:



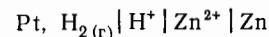
Тот факт, что растворитель может и окисляться, и восстанавливаться на электродах, — это и достоинство приведенных выше реакций, и недостаток, так как необходимо создать инертную атмосферу (отсутствие воздуха для предотвращения паразитного окисления).

### 9.3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ

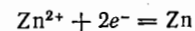
Выше было показано, что кислотность и основность тесно связаны с переносом электронов, а следовательно, с окислительно-восстановительным процессом. Реакции, протекающие в растворе с изменением степеней окисления, являются предметом изучения электрохимии.

Ниже кратко рассмотрены основные положения термодинамики электрохимических процессов в водном растворе [29].

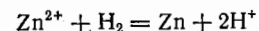
Стандартному водородному электроду (относительная активность  $a_{\text{H}^+} = 1,00$  и фугитивность  $f_{\text{H}_2} = 1,00$ ) условно приписан потенциал, равный 0,00 В. В гальваническом элементе



на цинковом электроде протекает полуреакция

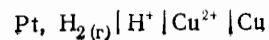


как составная часть полной электрохимической реакции:



В стандартных условиях электродвижущая сила цинководородного элемента равна  $\Delta E^\circ = -0,763$  В. Поскольку стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, это значение  $\Delta E^\circ$  численно равно стандартному потенциалу цинкового электрода ( $E^\circ = -0,763$  В).

Для медноводородного гальванического элемента



в стандартных условиях электродвижущая сила равна  $\Delta E^\circ = +0,337$  В. Это же значение относится и к стандартному потенциалу медного электрода:



Значения стандартных потенциалов приведены в Приложении 6.

Для пересчета стандартных значений  $E^\circ$  применительно к реальным (нестандартным) условиям используют уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{прод}}^n}{a_{\text{реак}}^m} \quad (9.2)$$

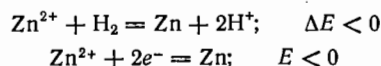
где  $n$  и  $m$  — стехиометрические коэффициенты продукта и реагента в полуреакции восстановления на электроде.

Электродвижущая сила  $\Delta E$  связана с энергией Гиббса электрохимического процесса выражением

$$\Delta G = -nF \Delta E \quad (9.3)$$

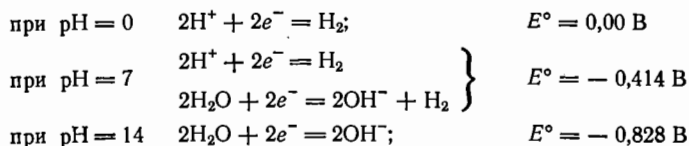
где  $n$  — количество электронов (моль);  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль.

Для несамопроизвольной реакции в элементе с цинковым электродом  $\Delta G > 0$ ; следовательно:

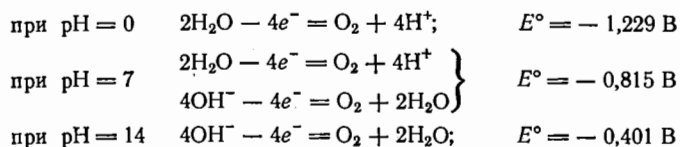


Для реакций окисления-восстановления, протекающих самопроизвольно,  $\Delta G < 0$ , следовательно,  $\Delta E > 0$ . Так, полуреакции восстановления катионов меди(II) до металла отвечает условие  $E > 0$ .

В водных растворах две полуреакции имеют особое значение. Первая из них — восстановление водорода:



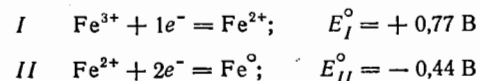
Вторая полуреакция — окисление кислорода:



Эти реакции ограничивают термодинамическую устойчивость веществ в водном растворе.

Для расчета потенциалов сложных полуреакций можно пользоваться значениями потенциалов ступеней восстановле-

ния. Например, из известных значений потенциалов для переходов  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^\circ$



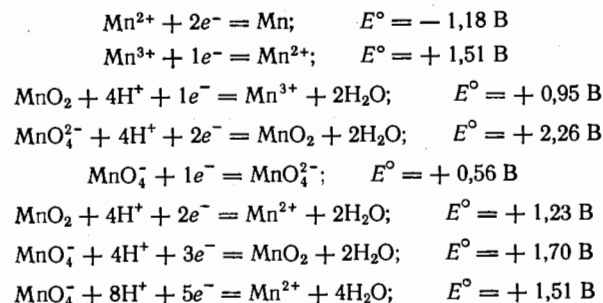
можно рассчитать стандартный потенциал перехода  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^\circ$ :

$$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}^\circ; \quad E^\circ = \frac{1E_I^\circ + 2E_{II}^\circ}{3} = \frac{1(0,77) + 2(-0,44)}{3} = -0,04 \text{ В}$$

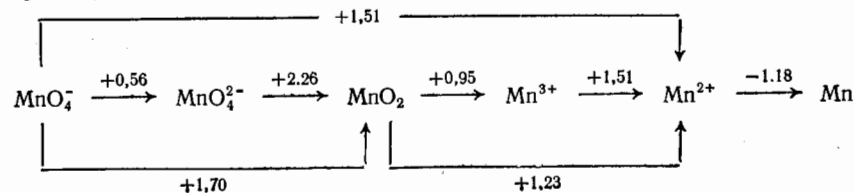
Следует иметь в виду, что табличные значения  $E^\circ$  всегда приводятся в расчете на один электрон, поэтому в расчетную формулу вводятся множители перед  $E_I^\circ$  и  $E_{II}^\circ$  (1 для  $E_I^\circ$ , 2 для  $E_{II}^\circ$ ) и делитель 3. Весь расчет основан на аддитивности энергий Гиббса ступеней восстановления:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_I^\circ + \Delta G_{II}^\circ = (-n_I E_I^\circ F) + (-n_{II} E_{II}^\circ F) = \\ &= -1(0,77)F - 2(-0,44)F = 0,11F \text{ Дж}; \\ E^\circ &= -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{0,11}{3} = -0,04 \text{ В} \end{aligned}$$

При обобщении данных по стандартным потенциалам различных переходов для одного элемента удобно пользоваться диаграммами Латимера [30, 31]. Например, для марганца в кислотной среде характерны следующие переходы (полуреакции):



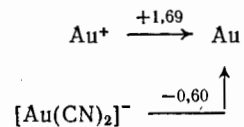
Записывают в ряд окисленные и восстановленные формы этих полуреакций по убыванию степеней окисления марганца, затем соединяют их стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующих значений  $E^\circ$  и получают диаграмму Латимера для марганца в кислотной среде:





Диаграммы Латимера, суммирующие химию данного элемента в растворе, позволяют предсказать возможность дисмутации некоторых форм существования этого элемента. Таким формам отвечает немонотонное (слева направо по диаграмме) уменьшение восстановительного потенциала. Например, для марганца в кислотной среде формами, подвергающимися дисмутации, будут ион  $MnO_4^{2-}$  (слева от него  $E^\circ = +0,56$  В, а справа значение выше,  $+2,26$  В) и ион  $Mn^{3+}$ . Подробное обсуждение диаграмм Латимера для переходных элементов приведено в разд. 12.

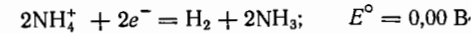
Значения восстановительных потенциалов обычно уменьшаются при комплексобразовании ионов металлов, что часто используется в гидрометаллургических способах их промышленного получения [32]. Например, для золота часть диаграммы Латимера имеет вид



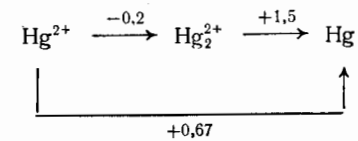
Значение  $E^\circ$  для перехода  $Au^+ \rightarrow Au$  показывает, что этот металл имеет малую реакционную способность и не может реагировать с  $O_2$  ( $E^\circ = +1,185$  В) или  $Cl_2$  ( $E^\circ = +1,36$  В). Для извлечения золота из низкосортных руд используют сильный (и дешевый) окислитель — кислород воздуха, проводя перевод золота в раствор не в виде катиона  $Au^+$ , а в виде цианокомплекса  $[Au(CN)_2]^-$ . Этот процесс вследствие малого значения  $E^\circ = -0,60$  В термодинамически выгоден и протекает легко. Затем золото(I) из раствора снова восстанавливают до металла действием сильного восстановителя, например, цинка ( $E^\circ = -0,763$  В). Такие гидрометаллургические процессы имеют определенные преимущества: а) можно проводить выщелачивание ценного компонента из низкосортных руд, используя комплексобразующий реагент, разработка бедных руд становится экономически выгодной; б) можно успешно обрабатывать комплексные руды и извлекать различные металлы в контролируемых условиях; в) поскольку реакции проводят при комнатной температуре, энергозатраты невелики.

Для обсуждения электрохимических аспектов растворов в неводных растворителях применимы те же принципы, что и при рассмотрении электрохимии водных растворов. В результате различия в энергиях сольватации значения  $E^\circ$  могут значительно изменяться по сравнению с найденными для водных растворов. В неводном растворителе часто можно провести такую реакцию, которая не протекает в воде. Например, натрий и бериллий слишком реакционноспособны, и их нельзя выделять из водных растворов электролизом. Однако бериллий можно электрохимически осадить из жидкого аммиака, а натрий — из пиридина. К сожалению, термодинамические данные,

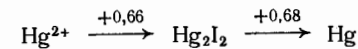
необходимые для построения полных таблиц значений  $E^\circ$ , отсутствуют для большинства растворителей, кроме воды. В работе [33] составлена такая таблица для жидкого аммиака (см. Приложение 7). Для установления нулевой точки шкалы, как и в воде, принят водородный электрод:



Диаграмму Латимера для ртути в кислом аммиачном растворе можно показать так:



Для нерастворимого диоксида ртути она имеет вид



Приведенные значения  $E^\circ$  показывают, что ион  $Hg_2^{2+}$  в растворе и в составе  $Hg_2I_2$  термодинамически неустойчив и диспропорционирует в аммиаке.

Электрохимия неводных растворов имеет значительные практические достижения. Изготовлены батареи с твердыми электролитами из натриевого  $\beta$ -глинозема. Для обеспечения большой емкости гальванических элементов рекомендуется в качестве материала для катода и анода использовать легкий металл с высокой реакционной способностью, большими значениями  $E^\circ$ , более других для этого подходит литий. Однако из-за очень высокой реакционной способности литий нельзя применять в водных системах и даже в жидком аммиаке. С использованием литиевых электродов и диоксида серы или тионилхлорида  $SCl_2O$  в качестве растворителя и окислителя разработана гальваническая батарея с большим сроком службы.

## Контрольные вопросы

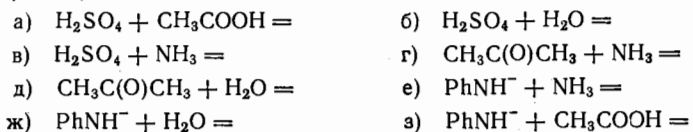
9.1. Объясните, почему только наиболее активные металлы химически растворяются в жидком аммиаке с образованием ионов  $M^+$  и  $[e(NH_3)_x]^-$ .

9.2. Пентаоксид азота в количестве 1 моль вступает в кислотно-основную реакцию с растворителем  $H_2SO_4$  и при этом образуется 3 моль основания. Измерение электропроводности конечного раствора показывает, что  $\nu = 6$ . Составьте уравнение реакции.

9.3. Укажите самую сильную кислоту и самое сильное основание для растворителей  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH$  (см. рис. 9.1).

9.4. Приведите причины, по которым должна быть одинаковой сила: а) оснований  $NH_2^-$  и  $OH^-$ , б) кислот  $HClO_4$  и  $H_3O^+$  в растворителе  $H_2O$  (см. рис. 9.1).

9.5. По данным рис. 9.1 составьте уравнения кислотно-основных реакций (обратимых, необратимых) между растворимым веществом (указано первым) и растворителем:



9.6. Составьте уравнения реакций автоионизирования для растворителей  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$  и  $H_2SO_4$ . Определите, что произойдет при растворении в каждом из них  $CH_3COOH$ . Будет ли конечный раствор кислым или основным?

9.7. Примите, что растворитель  $PCl_3O$  подвергается автоионизированию, и его ионное произведение равно  $5 \cdot 10^{-14}$ . Установите шкалу рCl для этого растворителя и по примерам реакций, данным в разд. 9.1, составьте для этого растворителя схему, подобную представленной на рис. 9.1.

9.8. Известно, что кристаллический электронид цезия диамагнитен. Сопоставьте этот факт с формулой  $[Cs(\text{лиганд})]^+ e^-$ . Имеется ли здесь противоречие?

9.9. По данным, приведенным в Приложении 6, постройте диаграмму Латимера: а) для марганца в щелочной среде, б) для урана в кислотной среде. Предскажите, какие степени окисления будут устойчивыми, установите причины неустойчивости других степеней окисления.

9.10. Используя выражения (9.2) и (9.3), рассчитайте общую константу устойчивости дицианоаурат(1)-иона

$$\beta = [Au^+][CN^-]^2$$

по значению  $E^\circ = 0,6$  В для пары  $[Au(CN)_2]^-/Au$ . Приведите причины, по которым этот комплекс весьма устойчив (экспериментальное значение  $\lg \beta = 38,3$ ).

## 10. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

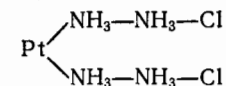
Изучение комплексных соединений всегда было сложной проблемой для химиков-неоргаников. В период становления химии эти соединения казались необычными (отсюда их название) и нарушающими принятые правила валентности. В настоящее время комплексные соединения представляют собой один из основных объектов исследования в области неорганической химии. Начало современным представлениям о комплексных соединениях положили работы А. Вернера и С. Йёргенсена, которые по-разному интерпретировали наблюдаемые явления. Вернер, создавший координационную теорию, был первым химиком-неоргаником, удостоенным Нобелевской премии по химии (1913). Сейчас можно сказать, что Вернер оказался прав в объяснении экспериментальных данных. Тем не менее значительный вклад составили работы Йёргенсена [1, 2].

Во второй половине XIX века химии столкнулись со следующей проблемой. Было известно, что одни элементы прояв-

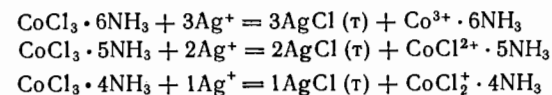
ляют постоянную валентность (т. е. степень окисления), например  $Na^I$ ,  $O^{-II}$ , другие — переменную, например  $Cu^I$  и  $Cu^{II}$ ,  $P^{-III}$ ,  $P^{III}$  и  $P^V$ . Однако свойства некоторых металлов нельзя было объяснить, исходя из принятых в то время представлений о валентности. Так, наиболее характерная валентность хрома равна (III), а платины — (II) и (IV), но их соединения, например  $CrCl_3$ ,  $PtCl_2$  и  $PtCl_4$ , могут еще присоединить молекулы аммиака (хотя валентные возможности азота и водорода уже использованы при образовании  $NH_3$ ):



Йёргенсен пытался объяснить строение этих соединений по аналогии с органическими веществами. Например, он предложил для  $PtCl_2 \cdot 4NH_3$  следующую графическую формулу:



При формулировании координационной теории Вернер основывался на следующих экспериментальных фактах. Было получено четыре аммиачных комплекса хлорида кобальта (III), названных в соответствии с их окраской:  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  — лутеохлорид (цвет — желтый),  $CoCl_3 \cdot 5NH_3$  — пурпуреохлорид (цвет — темно-красный),  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$  — празеохлорид (цвет — зеленый),  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$  — вилоехлорид (цвет — фиолетовый). Вернер доказал, что два последних соединения с одинаковой молекулярной формулой ( $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ ) являются индивидуальными веществами, т. е. имеющими различные свойства. Кроме того, он установил, что разное число хлорид-ионов участвует в обменных реакциях этих комплексов с катионами серебра (I):



причем последняя реакция одинакова для празео- и вилоехлорида.

Корреляция между числом молекул аммиака и числом катионов серебра (I), участвующих в этих реакциях, позволила Вернеру постулировать для кобальта (III) в данной серии соединений постоянное координационное число (КЧ), равное шести. С атомом кобальта связаны все молекулы аммиака и соответственно 0, 1 и 2 хлорид-иона (не участвующие в обменной реакции с катионами  $Ag^+$ ). Следовательно, при изучении химии комплексных соединений кобальта необходимо учитывать не только состояние окисления металла, но и его координационное число [3]. Вернер предложил следующие координационные формулы для этих соединений:  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ,  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ . Результаты экспериментального определения электропроводности растворов комплексных соединений подтвердили постулат Вернера (табл. 10.1;

Таблица 10.1. Электропроводность 0,001 М водных растворов комплексных соединений и их координационные формулы [4, 5]

Молекулярная формула	Электропроводность (усл. единицы)	Тип электролита <sup>а</sup>	Координационная формула
PtCl <sub>4</sub> · 2NH <sub>3</sub>	3,52 <sup>б</sup>	Не электролиты	транс-[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]
PtCl <sub>4</sub> · 2NH <sub>3</sub>	6,99 <sup>б</sup>		цис-[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]
NaCl	123,7	1 : 1	—
PtCl <sub>4</sub> · 3NH <sub>3</sub>	96,8	1 : 1	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]Cl
PtCl <sub>4</sub> · NH <sub>3</sub> · KCl	106,8	1 : 1	K[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>5</sub> ]
CaCl <sub>2</sub>	260,8	1 : 2	—
CoCl <sub>3</sub> · 5NH <sub>3</sub>	261,3	1 : 2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CoBr <sub>3</sub> · 5NH <sub>3</sub>	257,6	1 : 2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br]Br <sub>2</sub>
CrCl <sub>3</sub> · 5NH <sub>3</sub>	260,2	1 : 2	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CrBr <sub>3</sub> · 5NH <sub>3</sub>	280,1	1 : 2	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br]Br <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> · 4NH <sub>3</sub>	228,9	1 : 2	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> · 2KCl	256,8	2 : 1	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]
LaCl <sub>3</sub>	393,5	1 : 3	—
CoCl <sub>3</sub> · 6NH <sub>3</sub>	431,6	1 : 3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoBr <sub>3</sub> · 6NH <sub>3</sub>	426,9	1 : 3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>
CrCl <sub>3</sub> · 6NH <sub>3</sub>	441,7	1 : 3	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
PtCl <sub>4</sub> · 5NH <sub>3</sub>	404 [6]	1 : 3	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>3</sub>
PtCl <sub>4</sub> · 6NH <sub>3</sub>	522,9	1 : 4	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>4</sub>

<sup>а</sup> Отношение числа катионов к числу анионов в формульной единице. <sup>б</sup> Теоретически электропроводность раствора должна быть равна нулю (небольшие значения показывают, что эти соединения содержали примеси).

для сравнения приведены также значения электропроводности простых ионных соединений).

Вернер предложил еще один постулат, касающийся пространственного расположения лигандов вокруг комплексообразователя. Исходя из числа и свойств получаемых изомеров, Вернер правильно объяснил геометрическую форму многих комплексных соединений задолго до ее экспериментального определения. При этом Вернер использовал метод, который применяли химики-органики для объяснения строения замещенных бензолов, исходя из числа образующихся изомеров.

Вернер постулировал, что шесть лигандов в таком комплексе, как [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, размещаются симметрично вокруг центрального атома на равном расстоянии от него. Геометрически это может соответствовать плоскому шестиугольнику (подобному бензольному кольцу) и двум полиэдрам — тригональной призме и октаэдру. (Октаэдр можно назвать тригональной антипризмой, поскольку он образуется путем поворота на 60° одного из треугольных оснований тригональной призмы.) При замещении в исходном комплексе MA<sub>6</sub> двух лигандов А на лиганды В образуется комплекс MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub>, который, если он имеет

Таблица 10.2. Число теоретически рассчитанных и экспериментально найденных изомеров комплексов с КЧ=6

Комплекс	Расчет для форм			Эксперимент
	плоский шестигульник	тригональная призма	октаэдр	
MA <sub>5</sub> B	1	1	1	1
MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	3	3	2	2
MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>	3	3	2	2

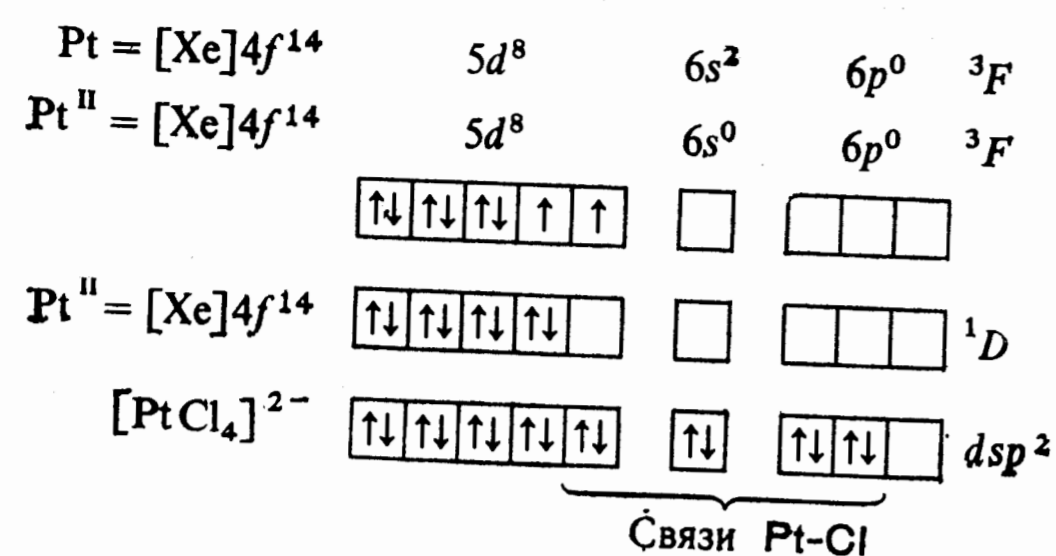
плоскую форму, должен иметь три изомера (подобно орто-, мета- и пара-изомерам органических соединений). Если расположение лигандов отвечает форме тригональной призмы, то соответствующий комплекс также может иметь три изомера, а при октаэдрическом расположении лигандов — два изомера. В табл. 10.2 указаны числа изомеров, экспериментально установленные и рассчитанные для каждой геометрической формы комплексов разных составов. Вернер провел сопоставление числа найденных экспериментально и рассчитанных изомеров. Так, комплекс [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl имеет два изомера (зеленый и фиолетовый), что подтверждает расчет. Конечно, наличие двух известных изомеров вместо трех для этого и других подобных соединений еще не доказывает их октаэдрического строения.

Тем не менее вывод Вернера об октаэдрической форме комплексов кобальта (III) и платины (IV) с КЧ=6 и о плоскоквадратной форме комплексов палладия (II) и платины (II) с КЧ=4 оказался правильным. Например, для комплексов состава MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> было выделено по два изомера, существование которых возможно при плоскоквадратной форме, тогда как при тетраэдрическом строении должен образовываться только один изомер.

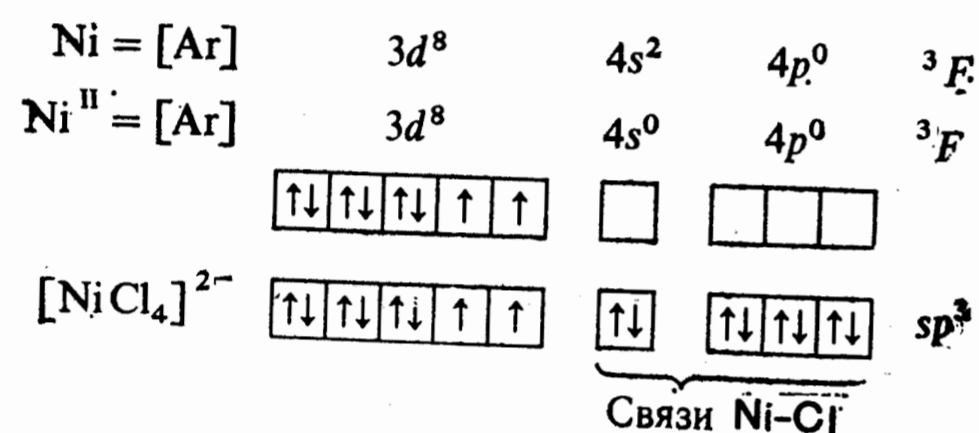
## 10.1. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Л. Полинг [7] первым успешно применил к комплексным соединениям метод валентных связей, по которому геометрическая форма частиц (молекул, ионов) определяется типом гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя. По методу ВС образование комплекса представляет собой реакцию между основанием Льюиса (лигандами L) и кислотой Льюиса (центральный атомом M) с формированием ковалентных связей M—L. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Ионы Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Pt<sup>2+</sup> имеют d<sup>8</sup>-конфигурацию. В диамагнитных комплексах атомы Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup> обычно имеют КЧ=4, геометрическая форма комплексов — плоскоквадратная; подобным образом построены и многие комплексы Ni<sup>II</sup>. Поскольку основным состоянием этих центральных атомов парамагнитное (<sup>3F</sup>),

лиганды в диамагнитных комплексах должны вызывать спаривание двух электронов, а освободившуюся  $d$ -орбиталь использовать для связи:

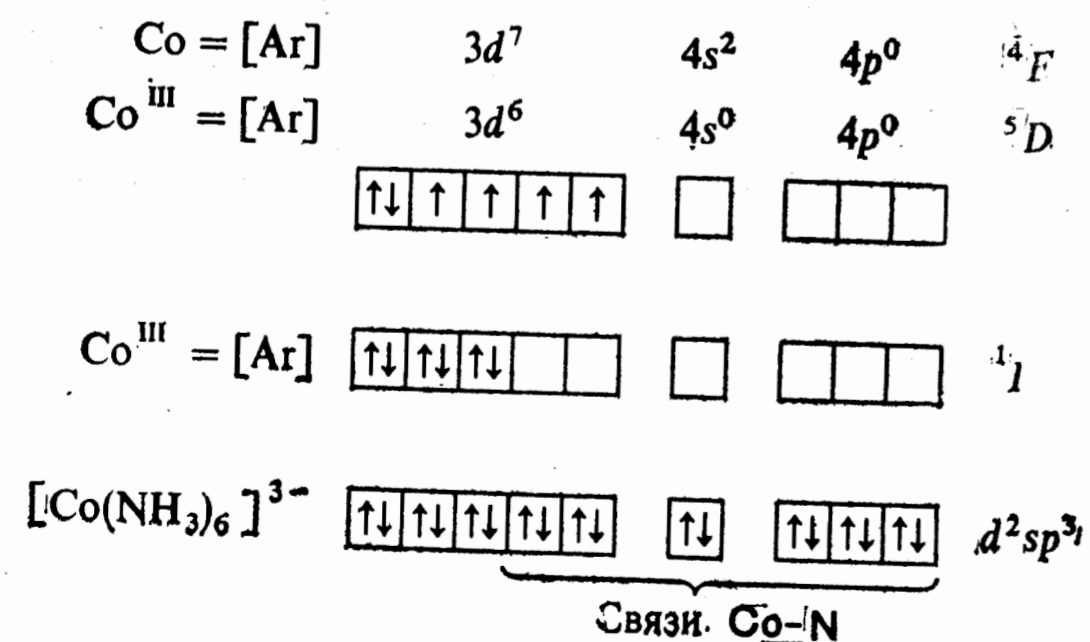


Для парамагнитных комплексов  $Ni^{II}$  с КЧ = 4 все  $d$ -орбитали должны быть заняты электронами, поэтому геометрия комплексов — тетраэдрическая ( $sp^3$ -гибридизация):



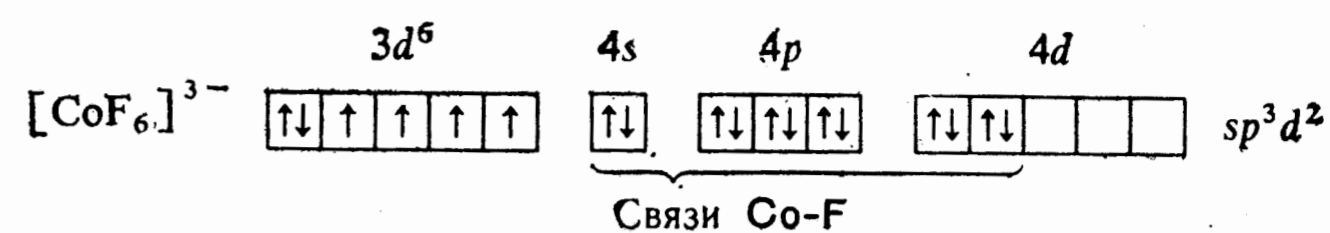
Таким образом, возможно предсказать геометрию комплексов с конфигурацией центрального атома  $d^8$ , если известны их магнитные свойства: диамагнитные комплексы должны иметь плоскоквадратное геометрическое строение, а парамагнитные — тетраэдрическое.

Подобным образом можно показать, что для  $d^6$ -комплексов  $Fe^{II}$  и  $Co^{III}$  (КЧ = 6) имеются две геометрические возможности. Рассмотрим образование диамагнитного комплекса  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ :



Очевидно, что данный комплекс — октаэдрический. Однако не все комплексы  $Co^{III}$  диамагнитны; так, комплекс  $[CoF_6]^{3-}$  —

парамагнитный. Метод ВС допускает в этом случае участие  $4d$ -орбиталей центрального атома в образовании связей Co-F:



Геометрия этого комплекса также октаэдрическая ( $sp^3d^2$ -гибридизация).

Исходя из приведенных выше схем формирования связей в комплексах, можно сделать вывод о передаче отрицательного заряда от лигандов на атом М. Например, в комплексе  $[ML_6]^{2-}$  центральный атом  $M^{II}$ , имея вокруг себя шесть общих с лигандами пар электронов, должен как будто бы получить отрицательный заряд  $M^{4-}$ . Однако по Полингу возникновение такого заряда невозможно по двум причинам. Первая из них — высокая электроотрицательность донорных атомов лигандов, из-за чего не может быть равномерной электронной плотности вдоль связи  $M^{\delta+}-L^{\delta-}$ . Вторая причина — это повышение устойчивости связи при нулевых зарядах ( $M^0-L^0$ ). Последнее утверждение называют *принципом электронейтральности*. Полуколичественные расчеты, выполненные в работах [7, 8], позволяют сопоставить наличие избыточного отрицательного заряда на атоме М с устойчивостью комплекса. Например, из данных по эффективным зарядам на атомах в комплексах

	$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	$[Be(H_2O)_6]^{2+}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(NH_3)_6]^{3+}$			
Be	-0,08	Be	-1,12	Al	-0,12	Al	-1,08
4O	-0,24	6O	-0,36	6O	-0,36	6N	1,20
8H	2,32	12H	3,48	12H	3,48	18H	2,88

следует, что комплексы  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$  и  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  устойчивы (на атомах Be и Al небольшой отрицательный заряд), а комплексы  $[Be(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Al(NH_3)_6]^{3+}$  неустойчивы (большой отрицательный заряд). Методы оценки этих зарядов приближительны, а методы экспериментального измерения электронной плотности не очень точны; тем не менее выполненные расчеты подтверждают справедливость принципа электронейтральности. Для некоторых комплексов кобальта(III) значение заряда на атоме кобальта составляет согласно экспериментальным определениям в среднем 0,6e [9]. Также низкие эффективные заряды имеют атомы М в высоких степенях окисления, например в комплексах  $[Co^{IV}F_6]^{2-}$ ,  $[Mn^{IV}F_6]^{2-}$ ,  $[Ru^{VI}F_6]^-$  и  $[Cr^{VI}O_3F]^-$ .

В карбонильных, нитрозильных и других подобных соединениях степени окисления атома М обычно невысокие, а донорные атомы лигандов отвечают элементам с весьма низкой электроотрицательностью. Если бы возникали только  $\sigma$ -связи, то электронная плотность увеличилась бы вблизи атома М и комплексы оказывались неустойчивыми. Но для атома М существует



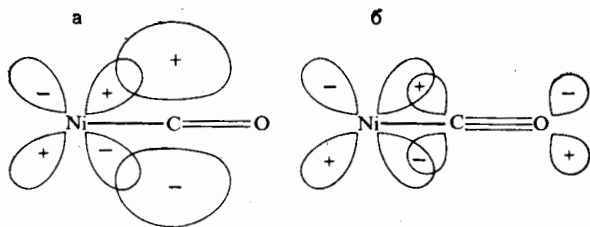


Рис. 10.1. Влияние  $\pi$ -связывания металл — лиганд на повышение порядка связи Ni—C и уменьшение порядка связи C—O:

a —  $\pi$ -связь между  $d$ -орбиталью атома Ni и  $p$ -орбиталью атома C по методу ВС;  $\pi$ -связь между  $d$ -орбиталью атома Ni и разрыхляющей  $\pi^*$ -МО группы CO по методу МО

возможность понижения электронной плотности в результате образования кратных связей ( $p_\pi$ — $d_\pi$ -связывание). По Полингу, формирование таких связей отвечает резонансу двух канонических форм:



В той степени, в какой каноническая форма II вносит вклад в резонансный гибрид, электронная плотность будет сдвинута от атома никеля к атому кислорода при  $\pi$ -перекрывании  $d$ -орбитали атома Ni и  $p$ -орбитали атома C. В рамках метода молекулярных орбиталей это соответствует перекрыванию  $d$ -орбитали атома M с  $\pi^*$ -МО карбонила CO (рис. 10.1).

Классический вариант метода валентных связей, описанный выше, мало используется химиками-неорганиками для интерпретации данных экспериментальных исследований комплексных соединений. Предсказание геометрической формы простых соединений по методу валентных связей, как правило, хорошо подтверждается практикой. Для комплексных соединений такое предсказание основано на результатах предварительного определения магнитных свойств. Предпринимались попытки «улучшить» метод валентных связей; наибольшее распространение при объяснении связей в комплексных соединениях получила теория поля лигандов, простейший вариант которой (теория кристаллического поля) изложен ниже.

## 10.2. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Теория кристаллического поля (теория КП) в первое время после ее разработки [10—12] использовалась в основном физиками. Химики обратились к этой теории тогда, когда осознали ограниченность и подчиненность практике классического метода ВС. Предсказательная действенность теории КП почти так же велика, как и метода МО (см. разд. 10.3), но математический аппарат теории КП значительно проще, даже приме-

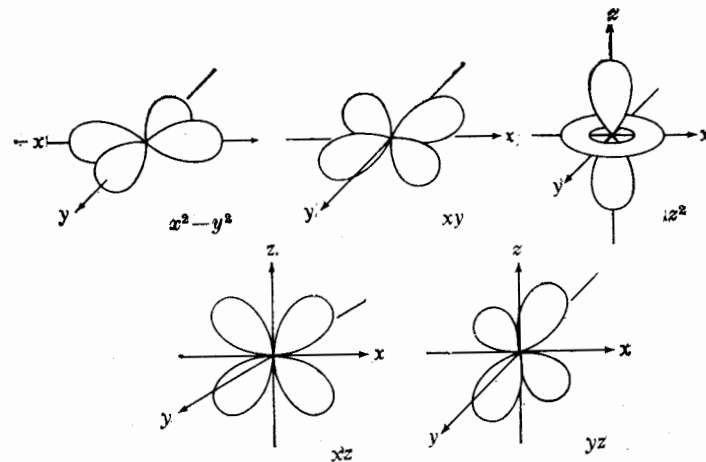


Рис. 10.2. Граничные поверхности пяти  $d$ -орбиталей

нительно к таким сложным химическим объектам, как комплексные соединения с центральными атомами  $d$ -элементов. Теория КП рассматривает взаимодействие между центральным атомом и лигандом как чисто электростатическое (физическое) явление; модификация этой теории с поправкой на ковалентность связей называется теорией поля лигандов.

Для того чтобы яснее понять действие кристаллического поля (лигандов), необходимо обратиться к геометрии  $d$ -орбиталей (рис. 10.2 и 10.3). Отметим, что для орбитали четырехлепестковой формы возможно шесть волновых функций

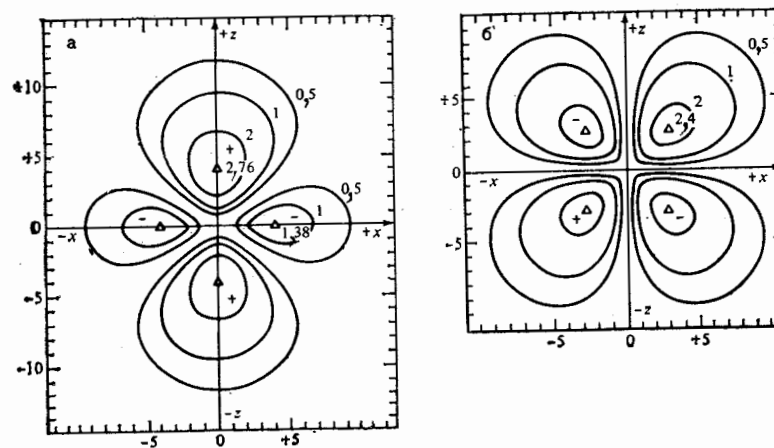


Рис. 10.3. Контурные диаграммы электронной плотности  $d_{z^2}$ -орбитали (а) и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (б) [13]

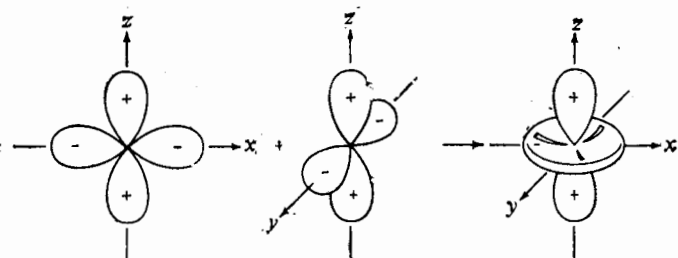


Рис. 10.4. Линейная комбинация  $d_{z^2-x^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$ -орбиталей —  $d_{z^2}$ -орбиталь

(четыре показаны на рис. 10.2 и еще две —  $d_{z^2-y^2}$  и  $d_{z^2-x^2}$ ), но физически существует только пять  $d$ -орбиталей (как решение уравнения Шрёдингера). Поэтому орбитали  $d_{z^2-y^2}$  и  $d_{z^2-x^2}$  в результате их линейной комбинации можно рассматривать как одну  $d_{z^2}$ -орбиталь с электронной плотностью, сконцентрированной вдоль оси  $z$  (рис. 10.4).

Теория кристаллического поля предполагает, что между центральным атомом комплекса (ионом металла) и лигандами проявляется только ионное взаимодействие. Пять  $d$ -орбиталей в свободном газообразном ионе металла вырождены. Если вокруг него создается сферически симметричное поле отрицательных зарядов лигандов, то вследствие отталкивания этих зарядов и электронов на  $d$ -орбиталях атома  $M$  энергия всех  $d$ -орбиталей увеличивается, но в равной мере, и они остаются вырожденными.

Поле реальных лигандов имеет симметрию ниже сферической из-за ограниченного числа (4, 6, ...) размещаемых лигандов. Рассмотрим октаэдрический комплекс  $[ML_6]$ , образующийся при приближении шести лигандов  $L$  к атому  $M$ . Для простоты будем считать, что лиганды  $L$  приближаются к атому  $M$

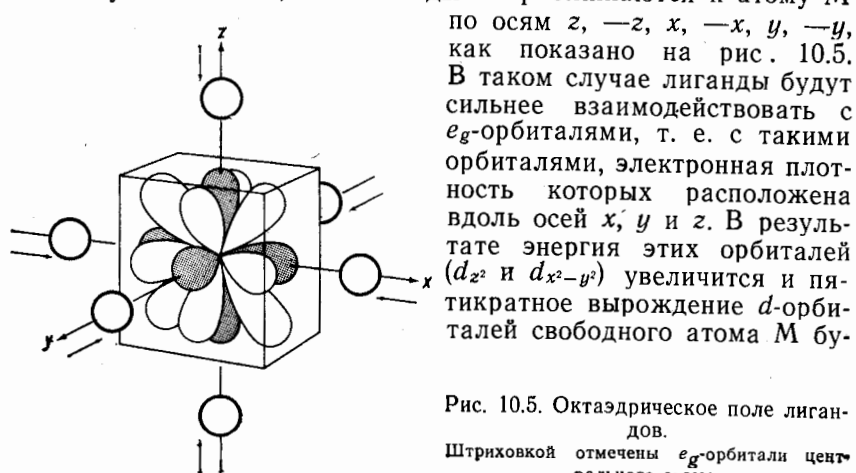


Рис. 10.5. Октаэдрическое поле лигандов. Штриховкой отмечены  $e_g$ -орбитали центрального атома

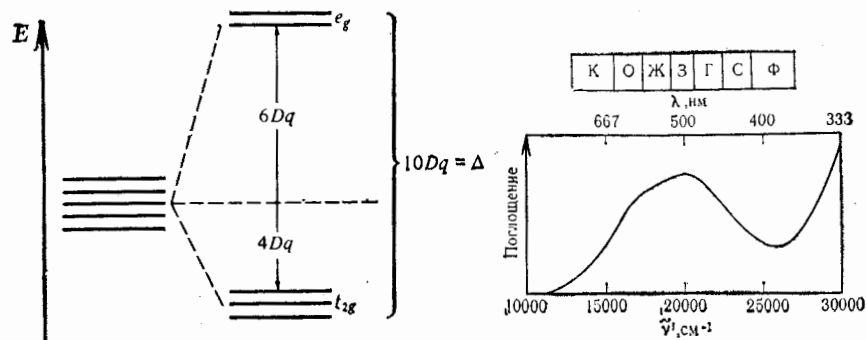
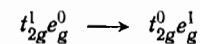


Рис. 10.6. Схема снятия пятикратного вырождения  $d$ -орбиталей центрального атома в октаэдрическом поле лигандов

Рис. 10.7. Видимая область спектра  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  (0,1 М раствор) [14]. Буквы К, О, Ж, З, Г, С, Ф означают цвета видимой области спектра (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый)

дет снято. Три оставшиеся орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$ ), называемые  $t_{2g}$ -орбиталями\*, будут отталкиваться слабее (а их энергия понизится), поскольку электронная плотность направлена между приближающимися лигандами. Разность энергии  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталей (энергия расщепления  $d$ -подуровня) обозначается  $10Dq$ , или  $\Delta$  (рис. 10.6); при этом увеличение энергии  $e_g$ -орбиталей равно  $6Dq$ , а уменьшение энергии  $t_{2g}$ -орбиталей составляет  $4Dq$  (центр «тяжести» — энергия орбиталей в свободном атоме  $M$  остается на прежнем уровне).

Рассмотрим комплекс  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ . Атом  $Ti^{III}$  имеет электронную конфигурацию  $d^1$ ; этот единственный электрон занимает одну из трех вырожденных  $t_{2g}$ -орбиталей (нижних по энергии). В водном растворе комплекс окрашен в фиолетовый цвет, окраска обусловлена промотированием электрона (под действием фотонов):



Найдено, что такой переход имеет место при  $20\,300\text{ см}^{-1}$  (рис. 10.7); энергия этого перехода равна  $243\text{ кДж/моль}$ . Для  $Re^{VI}(d^1)$  максимум поглощения фторида  $ReF_6$  (конфигурация центрального атома  $d^1$ ) наблюдается при  $32\,500\text{ см}^{-1}$ , что соответствует энергии  $388\text{ кДж/моль}$  для  $10Dq$  [15]. Эти значения являются типичными для  $10Dq$  и отвечают значениям энергии химической связи (см. Приложение 3). Далее будет показано, что комплексы стабилизируются больше или меньше, чем на значение  $10Dq$ , но всегда сравнимое с энергией одной или нескольких связей.

Примеры комплексов с конфигурацией центрального атома  $d^1$  являются наиболее простыми, поскольку наблюдаемый переход отражает действительные энергетические состояния уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$ . В общем случае (конфигурация  $d^n$ ) следует учитывать электрон-электронные взаимодействия, и расчет энергии расщепления становится более сложным (см. разд. 10.6).

**Слабое октаэдрическое поле.** Для рассмотренных выше комплексов с  $d^1$ -конфигурацией центрального атома  $M$  энергия стабилизации кристаллическим полем (энергия СКП) равна  $-4Dq$

\* Обозначения  $e_g$  и  $t_{2g}$  приняты в теории групп (см. Приложение 2).



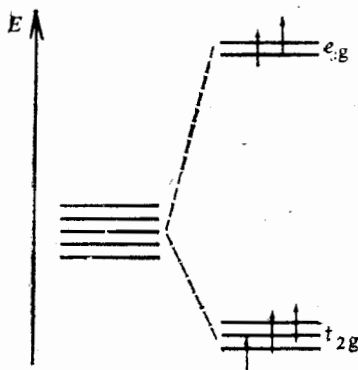


Рис. 10.8. Электронная конфигурация  $d^5$  центрального атома в слабом октаэдрическом поле лигандов

(см. рис. 10.6), для  $d^2$ -конфигурации —  $8Dq$ , для  $d^3$ -конфигурации —  $12Dq$  (по определению энергия СКП всегда меньше или равна нулю). В атомах с этими конфигурациями электроны по правилу Хунда остаются неспаренными и занимают вырожденные  $t_{2g}$ -орбитали. Электронные конфигурации  $d^1$ ,  $d^2$  и  $d^3$  атома М запишутся как  $t_{2g}^1$ ,  $t_{2g}^2$  и  $t_{2g}^3$  соответственно.

Четвертый электрон в атоме с конфигурацией  $d^4$  имеет две возможности размещения на орбиталях. В слабом октаэдрическом поле значение энергии расщепления мало по сравнению с энергией спаривания электронов на одной орбитали  $P > 10Dq$ . Четвертый электрон в слабом поле лигандов займет одну из  $e_g$ -орбиталей, но тем самым несколько уменьшит (из-за дестабилизирующего положения  $e_g$ -орбитали) энергию СКП:

$$[3(-4Dq) + 1(+6Dq)] = -6Dq$$

Электронная конфигурация  $d^4$  для центрального атома записывается как  $t_{2g}^3 e_g^1$ .

Добавление пятого электрона при слабом поле лигандов приводит к наполовину заполненному  $d$ -подуровню атома М; электронная конфигурация будет  $t_{2g}^3 e_g^2$ , а энергия СКП станет равной нулю. Таким образом, дестабилизирующая энергия двух электронов на  $e_g$ -уровне становится равной стабилизирующей энергии трех электронов на  $t_{2g}$ -уровне (рис. 10.8).

Аналогично могут быть выведены электронные конфигурации центральных атомов с числом электронов  $d^6 - d^{10}$  в слабом

Таблица 10.3. Конфигурация  $d$ -подуровня центрального атома и энергия СКП в слабом октаэдрическом поле лигандов

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-4Dq$	$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$-8Dq$	$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$-12Dq$	$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$	$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$	$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq$

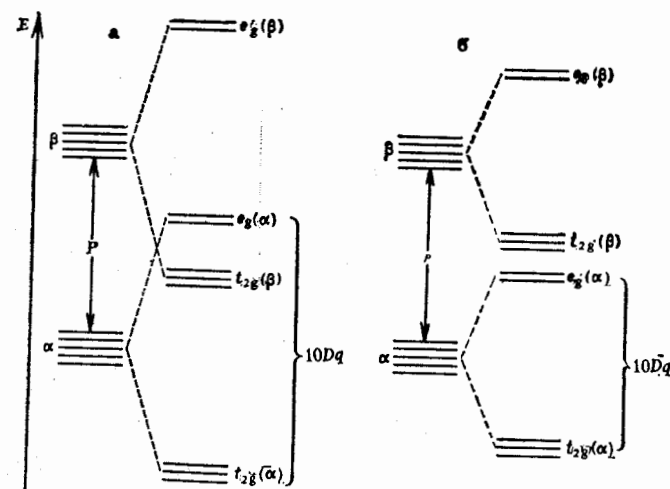


Рис. 10.9. Расщепление  $d$ -подуровня центрального атома в сильном (а) и слабом (б) полях лигандов.

Каждая линия отвечает одноэлектронной волновой функции с учетом спина (α или β)

октаэдрическом поле лигандов и рассчитаны соответствующие энергии СКП (табл. 10.3). Для наглядности в таблице указано также для каждой конфигурации число неспаренных  $d$ -электронов.

**Сильное октаэдрическое поле.** Если энергия расщепления  $d$ -орбиталей велика по сравнению с энергией спаривания электронов ( $10Dq > P$ ) и для электронов предпочтительным становится спаривание на  $t_{2g}$ -уровне (а не переход на дестабилизирующий  $e_g$ -уровень), то говорят, что центральный атом находится в сильном поле лигандов\*. Сопоставление уровней энергии для обоих полей дано на рис. 10.9. В слабом поле лигандов энергия спаривания  $P$  больше  $10Dq$  (из-за больших значений  $P$  или малых значений  $Dq$ ) и электроны остаются неспаренными вплоть до конфигурации  $d^6$  (см. рис. 10.8, 10.10, б). В сильном поле первые три неспаренных электрона располагаются на вырожденных  $t_{2g}$ -орбиталях, но четвертый электрон спаривается и остается на  $t_{2g}$ -уровне, а не переходит на энергетически невыгодный  $e_g$ -уровень (см. рис. 10.10, а). Следовательно, энергия СКП для конфигураций с числом электронов, большим трех, в общем, будет выше в сильном поле лигандов. Для четырех электронов ( $d^4$ ) в сильном поле (конфигурация  $t_{2g}^4$ ) энергия СКП равна ( $-16Dq + P$ ), для пяти электронов ( $-20Dq + 2P$ ), для шести

\* Термины сильное и слабое поля лигандов в дальнейшем передаются также терминами низко- и высокоспиновое состояния соответственно, взяты из опыта.

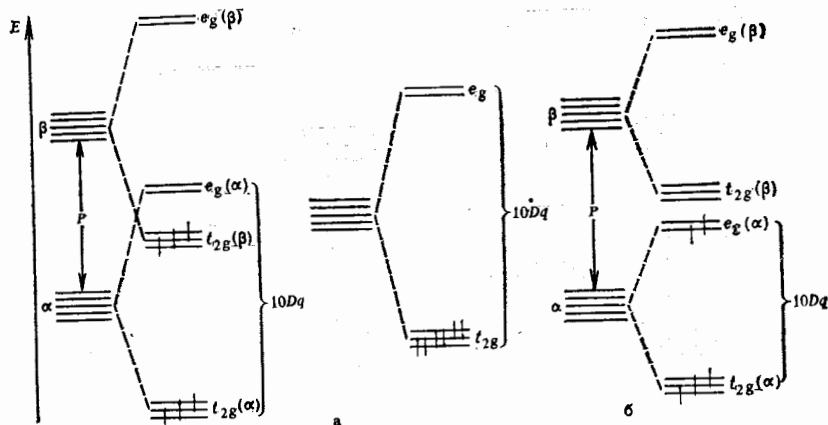


Рис. 10.10. Конфигурация  $d^6$  атома М в сильном поле лигандов (а); конфигурация  $d^6$  атома М в слабом поле лигандов (б)

электронов —  $(-24Dq + 2P)^*$ . Седьмой электрон занимает дестабилизирующий  $e_g$ -уровень, и энергия СКП уменьшается:

$$[6(-4Dq) + 1(+6Dq) + P] = -18Dq + P$$

Конфигурация, энергия СКП и число неспаренных электронов для  $d^n$ -подуровня центрального атома в сильном октаэдрическом поле лигандов ( $n = 1 \div 10$ ) приведены в табл. 10.4.

**Тетраэдрическое поле.** Тетраэдрическое расположение лигандов (симметрия  $T_d$ ) является наиболее распространенным для комплексов с КЧ=4. Плоскоквадратное расположение лигандов относится к более общей симметрии  $D_{4h}$ , включающей тетраго-

\* В этом случае имеется 3 пары электронов (3  $P$ ), но указано только 2  $P$  как разность числа пар при расположении электронов в сильном и слабом поле (3 пары в сильном поле и 1 пара в слабом поле).

Таблица 10.4. Конфигурация  $d$ -подуровня центрального атома и энергия СКП в сильном октаэдрическом поле лигандов

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-4Dq$	$d^6$	$t_{2g}^6$	0	$-24Dq + 2P$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$-8Dq$	$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18Dq + P$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$-12Dq$	$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^4$	2	$-16Dq + P$	$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq$
$d^5$	$t_{2g}^5$	1	$-20Dq + 2P$	$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq$

нальное искажение октаэдрических комплексов (оно рассмотрено ниже).

Тетраэдрическое расположение тесно связано с кубической координацией. Рассмотрим восемь лигандов, приближающихся к центральному атому и расположенных в вершинах куба (рис. 10.11). В этом случае лиганды подходят не прямо к какой-либо из  $d$ -орбиталей, но все-таки ближе к орбиталям, направленным к ребрам куба ( $t_{2g}$ -орбитали), чем к орбиталям, направленным к центрам граней куба ( $e_g$ -орбитали). Следовательно,  $t_{2g}$ -уровень имеет более высокую энергию, а  $e_g$ -уровень — более низкую;  $t_{2g}$ -уровень расположен на  $4Dq$  выше, а  $e_g$ -уровень — на  $6Dq$  ниже относительно центра «тяжести». Таким образом, схема энергетических уровней для кубической симметрии обратна схеме энергетических уровней для октаэдрической симметрии.

Если удалить 4 лиганда по одному из каждой второй вершины куба (см. рис. 10.11), то остающиеся лиганды образуют тетраэдр. Схема энергетических уровней для тетраэдрической симметрии (рис. 10.12) качественно подобна схеме энергетических уровней для кубической симметрии, но значение энергии расщепления ( $10Dq$ ) вдвое меньше. Тетраэдрические комплексы формируются только лигандами со слабым полем\*, это сильно упрощает интерпретацию электронных конфигураций и энергий СКП. Энергия спаривания  $P$  больше, чем  $10Dq$ , и первые пять электронов заполняют (по одному) пять орбиталей. Шестой и

\* Сильное поле лигандов благоприятствует плоскоквадратной геометрии (см. ниже).

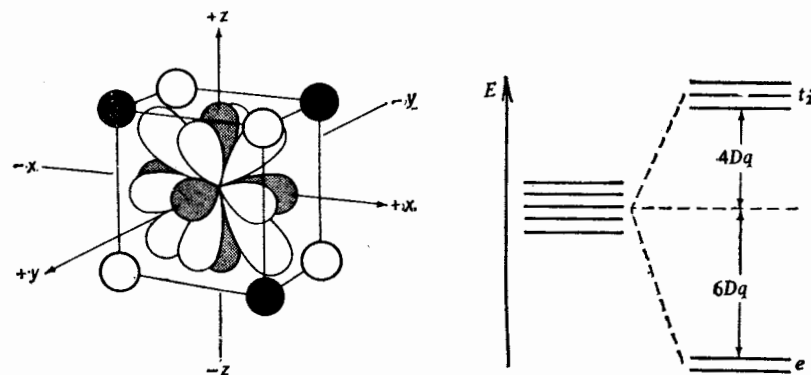


Рис. 10.11. Кубическое и тетраэдрическое поля лигандов.

Восемь лигандов образуют поле, сила которого равна  $8/9$  от силы октаэдрического поля (ср. с рис. 10.5). Четыре лиганда (либо белые, либо черные кружки) образуют поле с силой  $4/9$ .

Рис. 10.12. Энергетическая диаграмма расщепления  $d$ -подуровня центрального атома в тетраэдрическом поле лигандов. Поскольку тетраэдрическое поле не имеет центра симметрии, в обозначениях уровней нижний индекс  $g$  опущен.

Таблица 10.5. Конфигурация  $d$ -подуровня центрального атома и энергия СКП в слабом тетраэдрическом<sup>a</sup> поле лигандов

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП
$d^1$	$e^1$	1	$-6Dq$	$d^6$	$e^3t_2^3$	4	$-6Dq$
$d^2$	$e^2$	2	$-12Dq$	$d^7$	$e^4t_2^3$	3	$-12Dq$
$d^3$	$e^2t_2^1$	3	$-8Dq$	$d^8$	$e^4t_2^4$	2	$-8Dq$
$d^4$	$e^2t_2^2$	4	$-4Dq$	$d^9$	$e^4t_2^5$	1	$-4Dq$
$d^5$	$e^2t_2^3$	5	$0Dq$	$d^{10}$	$e^4t_2^6$	0	$0Dq$

<sup>a</sup> Для кубического поля лигандов, обладающего центром симметрии, в формулу конфигурации необходимо добавить нижний индекс  $g$  ( $e_g^2, e_g^2t_{2g}^1$  и т. д.)

последующие электроны с обратным спином дополняют каждую орбиталь. Энергия СКП, например, для четырех электронов (конфигурация  $e^2t_2^2$ ) равна

$$[2(-6Dq) + 2(+4Dq)] = -4Dq$$

Конфигурация, число неспаренных электронов и энергии СКП для  $d^n$ -подуровня центрального атома в слабом тетраэдрическом поле лигандов приведены в табл. 10.5.

Поскольку спаривание электронов с противоположными спинами не имеет места в тетраэдрических комплексах, большие энергии СКП (от  $-16Dq$  до  $-24Dq$ ), характерные для низкоспиновых октаэдрических комплексов, здесь не рассматриваются. Значения  $10Dq$  для тетраэдрических комплексов меньше по сравнению с этой энергией для октаэдрических комплексов (из-за непрямого влияния лигандов и их меньшего числа), и стабилизация тетраэдрическим полем значительно менее существенна.

**Энергия спаривания.** Разность между энергиями электронов в низкоспиновом и высокоспиновом состояниях (энергия спаривания  $P$ ) состоит из двух вкладов. Один из них — это обычная энергия отталкивания, которая должна быть преодолена, если два электрона попадают на одну орбиталь. Этот вклад практически не меняется при переходе от одного элемента к другому, хотя атомы с большими по размеру, более диффузными  $d$ -орбиталями у тяжелых переходных элементов должны легче принимать два отрицательных заряда, чем атомы с меньшими по размерам  $3d$ -орбиталями. Второй вклад — это *обменная энергия*, которую надо затратить, чтобы электроны с параллельными спинами могли сменить их на антипараллельные. Обменная энергия пропорциональна числу электронов  $n$  с параллельными спинами:

$$P_{\text{обм}} = Kn(n-1)/2 \quad (10.1)$$

Рис. 10.13. Зависимость энергии спаривания ( $2P$ ) для октаэдрических  $d^6$ -комплексов от силы поля лигандов



Наибольшая обменная энергия отвечает спариванию электронов  $d^5$ -подуровня, что обуславливает его кажущуюся устойчивость.

Таким образом, электрон-электронные взаимодействия можно охарактеризовать энергией отталкивания  $P_{\text{отт}}$  и обменной энергией  $P_{\text{обм}}$ , а также их суммой  $P$  (табл. 10.6).

Переход комплексов из высокоспинового в низкоспиновое состояние графически иллюстрирует рис. 10.13. Увеличение силы поля лигандов приводит к возрастанию стабилизации всех конфигураций центрального атома от  $d^1$  до  $d^9$  (за исключением  $d^5$  в слабом поле). Однако наклон графической прямой определяется энергией СКП, которая для сильного поля всегда больше, чем для слабого поля (см. табл. 10.3 и 10.4). Для слабых полей (область левее точки пересечения на рис. 10.13) более устойчиво высокоспиновое состояние, а в области правее точки пересечения предпочтительно низкоспиновое состояние. При  $10Dq_x$  два состояния находятся в равновесии друг с другом. При небольшом удалении вправо и влево от точки пересечения термические равновесие еще будет сохраняться до тех пор, пока разность в энергиях равна или порядка  $kT$ . Это означает, что оба комплекса будут существовать в отношениях, определяемых законом распределения Больцмана. Точное описание таких явлений достаточно сложно [18], однако все же можно принять, что существуют оба комплекса и измеренная магнитная восприимчивость представляет собой средневзвешенное двух значений.

Первым примером сосуществования низкоспинового и высокоспинового состояний были  $N,N$ -диалкилдитиокарбаматные

Таблица 10.6. Энергия спаривания для некоторых  $3d$ -элементов. Для суммарной энергии  $P$  приведены значения применительно к свободным ионам; энергия спаривания электронов в комплексах на 15–30% меньше в зависимости от типа лиганда

$d^n$	Ион	$P_{\text{отт}}$ кДж/моль [16]	$P_{\text{обм}}$ кДж/моль [17]	$P$ кДж/моль
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	71,2	173,1	244,3
	$\text{Mn}^{3+}$	87,9	213,7	301,6
$d^5$	$\text{Cr}^+$	67,3	144,3	211,6
	$\text{Mn}^{2+}$	91,0	194,0	285,0
	$\text{Fe}^{3+}$	120,2	237,1	357,3
$d^6$	$\text{Mn}^+$	73,5	100,6	174,1
	$\text{Fe}^{2+}$	89,2	139,8	229,0
	$\text{Co}^{3+}$	113,0	169,6	282,6
	$\text{Fe}^+$	87,9	123,6	211,5
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	100	150	250

комплексы железа(III)  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}'\text{R}'')_3]$  [19]. Катион железа(III) в зависимости от природы лигандов может быть или высокоспиновым ( $S = 5/2$ ), или низкоспиновым ( $S = 1/2$ ). При низких температурах (чуть выше абсолютного нуля) магнитная восприимчивость комплекса отвечает значению  $S = 1/2$ , при нагревании она медленно возрастает и при температурах  $> 350$  К приближается к значению для высокоспинового комплекса. В высокоспиновых комплексах электронная плотность на  $e_g$ -орбиталях направлена к лигандам, и поэтому следует ожидать, что лиганды будут несколько удалены от атома железа. В низкоспиновых комплексах лиганды располагаются ближе к центральному атому, поскольку  $e_g$ -орбитали не заняты. Экспериментально определенное расстояние Fe—S в группе высокоспиновых комплексов ( $\mu_{\text{эфф}} = 5,9 \mu\text{в}$ ) в среднем составляет  $\approx 240$  пм, а в группе низкоспиновых комплексов ( $\mu_{\text{эфф}} = 2,3 \mu\text{в}$ ) оно приблизительно равно 230 пм.

**Энергия расщепления ( $10Dq$ ).** Степень расщепления лигандами  $d$ -орбиталей центрального атома определяется рядом факторов (табл. 10.7).

1. **Степень окисления центрального атома.** Заряд иона металла непосредственно влияет на величину  $10Dq$ . Это следует из

Таблица 10.7. Данные теории КП для ионов  $3d$ -элементов в аквакомплексах [20]

Число $d$ -электронов	Ион	Терм	Конфигурация		Энергия СКП, кДж/моль		
			октаэдрическое поле	тетраэдрическое поле	октаэдрическое поле	тетраэдрическое поле	разность
1	$\text{Ti}^{3+}$	${}^2D$	$t_{2g}^1$	$e^1$	96,6	64,4	32,2
2	$\text{V}^{3+}$	${}^3F$	$t_{2g}^2$	$e^2$	174,5	120,0	54,5
3	$\text{V}^{2+}$	${}^4F$	$t_{2g}^3$	$e^2 t_2^1$	168,0	36,4	131,6
4	$\text{Cr}^{3+}$	${}^4F$	$t_{2g}^3$	$e^2 t_2^1$	250,8	55,6	195,2
	$\text{Cr}^{2+}$	${}^5D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$	100,3	29,3	71,0
5	$\text{Mn}^{3+}$	${}^5D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$	150,1	44,3	105,8
	$\text{Mn}^{2+}$	${}^6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^2$	0	0	0
6	$\text{Fe}^{3+}$	${}^6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^3$	0	0	0
	$\text{Fe}^{2+}$	${}^5D$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_2^3$	47,6	31,4	16,2
7	$\text{Co}^{3+}$	${}^5D$	$t_{2g}^6$	$e^3 t_2^3$	188	107	81
	$\text{Co}^{2+}$	${}^4F$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^3$	71,5	62,7	8,8
8	$\text{Ni}^{2+}$	${}^3F$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$e^4 t_2^4$	122,4	27,2	95,2
9	$\text{Cu}^{2+}$	${}^2D$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$e^4 t_2^5$	92,8	27,6	65,2
10	$\text{Zn}^{2+}$	${}^1S$	$t_{2g}^6 e_g^4$	$e^4 t_2^6$	0	0	0

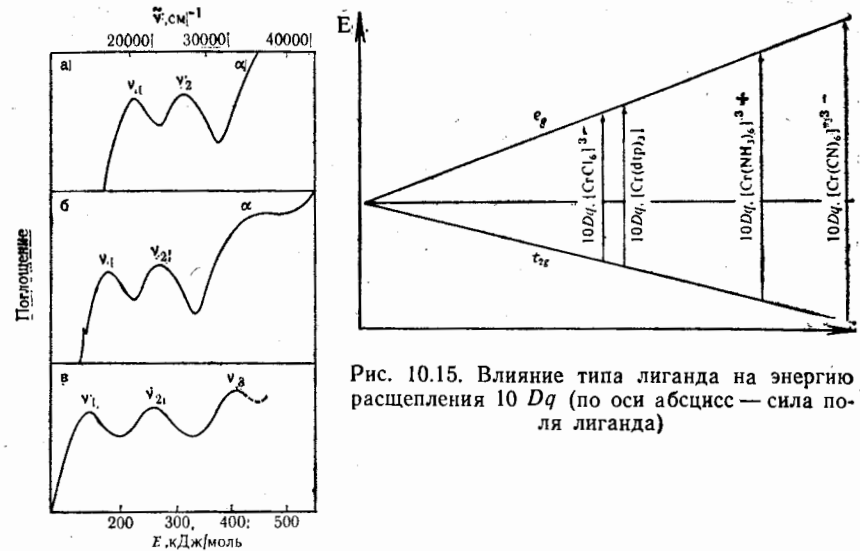


Рис. 10.14. Спектры поглощения комплексов [22, 23]:  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  (а),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (б),  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  (в)

Частота  $\nu_1$  соответствует  $10Dq$ ,  $\alpha$  — полоса переноса заряда (см. разд. 10.6)

рассмотрения модели электростатического кристаллического поля: с увеличением заряда ион металла сильнее притягивает лиганды, которые, в свою очередь, в большей степени расщепляют его  $d$ -подуровень. Теоретически изменение заряда иона на единицу (от +2 до +3) должно привести к увеличению  $Dq$  на 50%. Для некоторых ионов ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) это предсказание подтверждается; в других случаях  $Dq$  увеличивается меньше чем на 50%.

2. **Число и расположение лигандов.** Расщепление  $d$ -подуровня в октаэдрическом поле более чем в два раза больше, чем в тетраэдрическом поле при одних и тех же центральных атомах и лигандах. Четыре лиганда вместо шести привели бы к уменьшению силы поля на 33% при прочих равных условиях. В тетраэдрическом комплексе лиганды направлены гораздо менее эффективно, чем в октаэдрическом ( $O_h$ ), где лиганды оказывают максимальное воздействие на  $e_g$ -уровень и минимальное — на  $t_{2g}$ -уровень. В тетраэдрическом ( $T_d$ ) комплексе лиганды хотя и не направлены непосредственно к орбиталям, все же оказывают большее воздействие на  $t_{2g}$ -орбитали, чем на  $e_g$ -орбитали (см. рис. 10.11). Полагая заряды точечными, можно вывести следующее соотношение [21]:

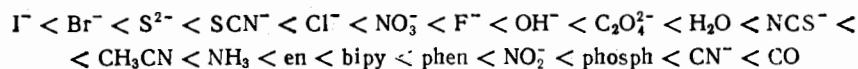
$$10Dq(T_d) = \frac{4}{9} [10Dq(O_h)] \quad \text{или} \quad 10Dq(\text{тетр.}) = \frac{4}{9} \cdot 10Dq(\text{окт.}) \quad (10.2)$$

3. **Природа лигандов.** Спектры поглощения комплексов  $[\text{CrL}_6]$ , показанные на рис. 10.14, иллюстрируют влияние при-

Таблица 10.8. Значения  $10Dq$  (в кДж/моль) для некоторых комплексов

Комплекс	$10Dq$	Комплекс	$10Dq$
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	158	$[\text{MoCl}_6]^{3-}$	230
$[\text{Cr}(\text{dtp})_3]$	172	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	243
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	182	$[\text{Rh}(\text{dtp})_3]$	263
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	208	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	323
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	258	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	408
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	262	$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$	414
$[\text{Co}(\text{dtp})_3]$	170	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	544
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	218	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	299
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	274	$[\text{Ir}(\text{dtp})_3]$	318
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	278	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	490
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	401	$[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$	495

роды лиганда на степень расщепления  $d$ -подуровня центрального атома. Как видно из рисунка, имеются два максимума поглощения, поскольку возможны два перехода для  $t_{2g}^3 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$ , отличающиеся по степени электрон-электронного отталкивания в возбужденном состоянии (см. разд. 10.6). Значение  $10Dq$  увеличивается при изменении типа донорного атома в ряду  $\text{Cl}-\text{S}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$  (рис. 10.15). Для различных лигандов значения  $10Dq$  представлены в табл. 10.8. В целом, лиганды можно расположить по возрастанию силы поля в спектроскопический ряд:



Однако этот ряд не отвечает комплексам одного центрального атома со всеми лигандами, а является как бы усредненным для многих  $M$  [23, 24]. В этом экспериментальном ряду хорошо прослеживаются недостатки ионной теории кристаллического поля. Если бы расщепление  $d$ -подуровня возникало при воздействии точечных зарядов (ионов или диполей), то анионные лиганды вызывали бы наибольший эффект. Однако в спектроскопическом ряду большинство анионных лигандов располагаются в области малых значений  $10Dq$ ; так  $\text{OH}^-$  стоит до нейтральной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Из двух нейтральных лигандов  $\text{NH}_3$  создает более сильное поле, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , хотя дипольный момент  $\text{NH}_3$  (1,47Д) меньше, чем у  $\text{H}_2\text{O}$  (1,85Д).

В работах [23, 25] предпринята попытка охарактеризовать спектроскопический ряд количественно; при этом вода принята за стандартный лиганд с фактором поля  $f$ , равным 1,00 (табл. 10.9).

4. Природа центрального атома. Различия в степени расщепления  $d$ -подуровня центрального атома в пределах одного периода Периодической системы элементов невелики. Значительные изменения проявляются у родственных соединений элемен-

Таблица 10.9. Значения фактора поля  $f$  для различных лигандов [25]

Лиганд	$f$	Лиганд	$f$
$\text{Br}^-$	0,72	$\text{NCS}^-$	1,02
$\text{SCN}^-$	0,73	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1,15
$\text{Cl}^-$	0,78	$\text{NC}^-$	1,15
$\text{dsep}^-$	0,8	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	1,17
$\text{N}_3^-$	0,83	$\text{gly}^-$	1,18
$\text{dtp}^-$	0,83	$\text{CH}_3\text{CN}$	1,22
$\text{F}^-$	0,9	$\text{py}$	1,23
$\text{dte}^-$	0,90	$\text{NH}_3$	1,25
$\text{dmso}$	0,91	$\text{en}$	1,28
$\text{ur}$	0,92	$\text{dien}$	1,29
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,94	$\text{NH}_2\text{OH}$	1,30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,97	$\text{bipy}$	1,33
$\text{dmf}$	0,98	$\text{phen}$	1,34
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,99	$\text{CN}^-$	$\approx 1,7$
$\text{H}_2\text{O}$	1,00		

тов в пределах одной группы, т. е. при переходе  $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$ . Это можно видеть из данных табл. 10.8. При переходе от  $\text{Cr}$  к  $\text{Mo}$  или от  $\text{Co}$  к  $\text{Rh}$  значение  $Dq$  возрастает на  $\approx 50\%$ . С другой стороны, для комплексов иридия значения  $Dq$  всего лишь на  $25\%$  больше, чем для комплексов родия. Этим объясняется то, что комплексы переходных элементов 5-го и 6-го периодов являются низкоспиновыми, тогда как для элементов 4-го периода встречается большое число как высоко-, так и низкоспиновых комплексов.

В работе [25] предложено количественно характеризовать склонность иона металла образовывать низкоспиновый комплекс  $g$ -фактором (табл. 10.10). Этот фактор дает возможность оценить значение  $10Dq$  для октаэдрического комплекса:

$$10Dq = f/g \quad (10.3)$$

Сопоставляя значения  $10Dq$ , рассчитанные по выражению (10.3), с энергией спаривания  $P$  (см. табл. 10.6), можно объяснить

Таблица 10.10. Значения  $g$ -фактора для различных комплексообразователей [25]

Конфигурация	Ион	$g \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	Конфигурация	Ион	$g \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$
$3d^5$	$\text{Mn}^{\text{II}}$	8,0	$4d^6$	$\text{Ru}^{\text{II}}$	20
$3d^8$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	8,7	$3d^3$	$\text{Mn}^{\text{IV}}$	23
$3d^7$	$\text{Co}^{\text{II}}$	9	$4d^3$	$\text{Mo}^{\text{III}}$	24,6
$3d^3$	$\text{V}^{\text{II}}$	12,0	$4d^6$	$\text{Rh}^{\text{III}}$	27,0
$3d^5$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	14,0	$4d^3$	$\text{Tc}^{\text{IV}}$	30
$3d^3$	$\text{Cr}^{\text{III}}$	17,4	$5d^6$	$\text{Ir}^{\text{III}}$	32
$3d^8$	$\text{Co}^{\text{III}}$	18,2	$5d^6$	$\text{Pt}^{\text{IV}}$	36

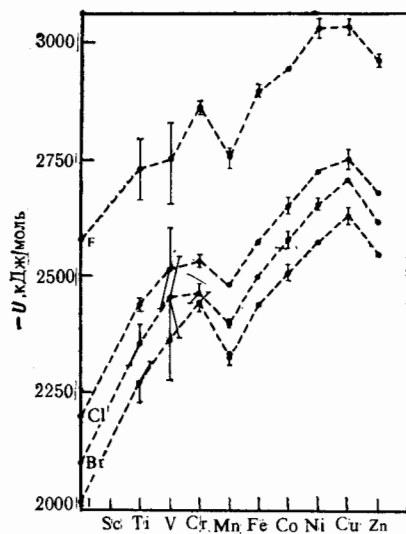


Рис. 10.16. Изменение энергии решетки галогенидов элементов 4-го периода [26]. Вертикальными линиями показан разброс экспериментальных данных

высоко- или низкоспиновое состояние различных комплексов, а также предсказать магнитные свойства вновь синтезируемых комплексов.

**Доказательства наличия энергии СКП.** Первое указание на то, что энергия СКП проявляется в соединениях переходных элементов, было получено при расчете энергии кристаллических решеток. В разд. 3 было показано, что такой расчет более пригоден для ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , чем для ионов  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Рассмотрим галогениды элементов от  $CaX_2$  до  $ZnX_2$ . Энергии их решеток должны монотонно увеличиваться (из-за уменьшения размеров ионов от  $Ca^{2+}$  до  $Zn^{2+}$ ). Однако это не наблюдается (рис. 10.16). Значения энергии для ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  лежат почти на прямой почти на прямой линии: отклонения от этой прямой максимальны для  $V^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . По данным табл. 10.3, наибольшие значения энергии СКП ( $12Dq$ ) в слабом октаэдрическом поле лигандов (галогенид-ионы создают слабое поле, см. спектрохимический ряд) имеют именно эти ионы —  $V^{2+}$  ( $d^3$ ) и  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ), а энергия СКП для ионов с конфигурацией  $d^0$ ,  $d^5$  или  $d^{10}$  равна нулю. Таким образом, все найденные значительные отклонения могут быть приписаны энергии СКП. Ионы, имеющие  $d$ -подуровень с конфигурацией  $d^0$ ,  $d^5$  (слабое поле) или  $d^{10}$ , который не расщепляется кристаллическим полем, не обнаруживают таких отклонений.

Более надежные данные имеются по энтальпиям гидратации ионов переходных элементов. Эта величина определяется для бесконечно разбавленных растворов, или, точнее, экстраполируется на бесконечное разбавление, хотя только шесть молекул воды входят в координационную сферу, образуя октаэдрический аквакомплекс. Таким образом, энтальпии гидратации тесно связаны с энтальпией образования гексааквакомплексов. Графическая зависимость значений  $\Delta H_{гидр}$  для ионов  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  от порядкового номера элемента

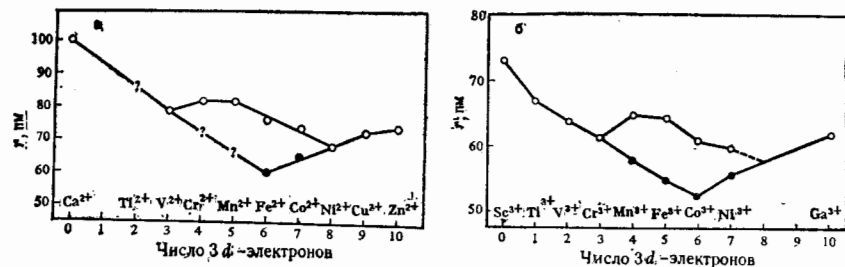


Рис. 10.17. Изменение ионных радиусов  $M^{2+}$  (а) и  $M^{3+}$  (б) в пределах 4-го периода элементов  
Низкоспиновые ионы обозначены черными кружками

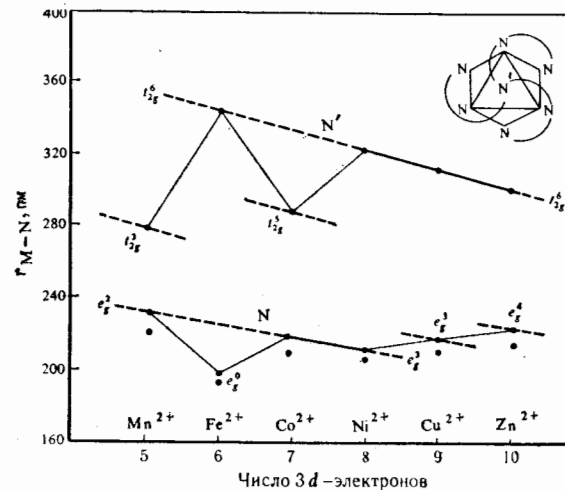


Рис. 10.18. Влияние заселенности орбиталей на длину связи металл — азот

аналогична кривым, показанным на рис. 10.16. Если вычесть теоретически предсказанные значения энергии СКП из экспериментальных значений  $\Delta H_{гидр}$  и построить график зависимости полученных разностей от порядкового номера элемента, то получится прямая линия от  $Ca^{2+}$  до  $Zn^{2+}$  и от  $Sc^{3+}$  до  $Fe^{3+}$ . Многие другие термодинамические характеристики комплексных соединений изменяются аналогично [26].

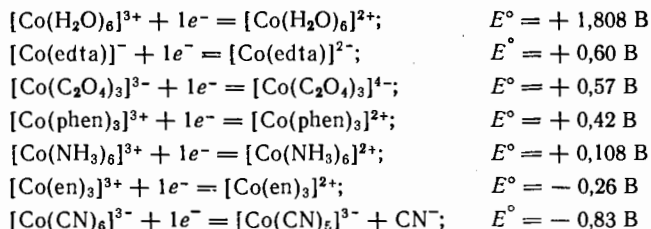
Рассмотрим зависимость ионного радиуса  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  от  $Z$  (рис. 10.17). До тех пор, пока не будет достигнута конфигурация  $t_{2g}^6$  (как для  $M^{2+}$ , так и для  $M^{3+}$ ), наблюдается постепенное уменьшение радиусов в сильном поле. Следующий электрон занимает  $e_g$ -орбиталь центрального атома, направленную к лигандам, отталкивает их и вызывает увеличение ионного радиуса. У высокоспиновых ионов также имеет место увеличение радиуса при конфигурации  $t_{2g}^3 e_g^1$ .

Влияние энергии СКП может быть выявлено для одной конкретной серии комплексов с лигандом  $N(CH_2CH_2N=CHC_5H_4N)_3$ . Геометрия этих комплексов подробно обсуждена в разд. 11. Этот лиганд образует вокруг центрального атома так называемый одношапочный октаэдр ( $KЧ = 7$ ): шесть донорных атомов занимают вершины искаженного октаэдра (направлены к  $e_g$ -орбиталам), а седьмой расположен в центре одной грани и, следовательно, взаимодействует почти непосредственно с  $t_{2g}$ -орбиталью. На рис. 10.18 показаны длины связей металл — азот для комплексов этого типа. Более короткие длины связей отвечают «октаэдрическим» атомам азота, причем три связи значительно отличаются по длине от других трех; граневая связь  $M-N'$  более длинная. С увеличением числа  $d$ -электронов длина связи  $M-N$  возрастает как для  $e_g$ -орбиталей, так и для  $t_{2g}$ -орбиталей. Только у единственного из всех низкоспинового комплекса железа(II) наблюдается резкое снижение длины  $Fe-N$  и увеличение длины  $Fe-N'$ . При низкоспиновой  $t_{2g}^6$ -конфигурации повышается электронная плотность в направлении атома  $N'$  и понижается в направлении шести атомов  $N$ .

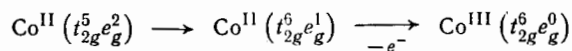
Исходя из энергии СКП, можно оценить относительную устойчивость различных степеней окисления данного центрального атома  $M$ . Так, в водном растворе  $Co^{III}$  неустойчив и восстанавливается водой с образованием  $Co^{II}$ . Однако если в растворе присутствуют лиганды, характеризующиеся средним или сильным полем, то состояние  $Co^{III}$  стабилизируется; более того, часто



комплексы  $\text{Co}^{\text{II}}$  самопроизвольно окисляются до комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Приведем некоторые пары комплексов кобальта в порядке уменьшения значений  $E^\circ$ :



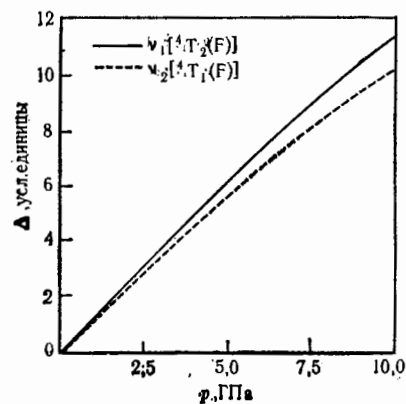
Отметим, что лиганды в этих уравнениях записаны приблизительно в таком же порядке, как в спектроскопическом ряду (и, следовательно, по увеличению энергии СКП). Окисление  $\text{Co}^{\text{II}}$  в  $\text{Co}^{\text{III}}$  приводит к переходу высокоспинового состояния центрального атома в низкоспиновое. Предположительно процесс окисления идет в две стадии: первая из них — перегруппировка электронов в низкоспиновое состояние, вторая — удаление седьмого электрона с образованием  $\text{Co}^{\text{III}}$ :



Однако этот механизм не означает, что реакция действительно протекает таким образом, но эти стадии удобны для рассмотрения термодинамики процесса. Первая стадия включает спаривание электронов, причем энергия спаривания частично компенсируется повышенной энергией СКП для низкоспиновой конфигурации ( $18Dq$  по сравнению с  $8Dq$ ). Лиганды с сильным полем способствуют протеканию этой стадии. Вторая стадия, т. е. удаление электрона, занимающего высокоэнергетический  $e_g$ -уровень, будет эндотермической (высокое значение энергии ионизации  $I_3$  для перехода  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ), но энергия СКП будет способствовать ионизации (изменяется от  $18Dq$  до  $24Dq$ ), причем чем сильнее поле, тем больше значение  $Dq$ . Возможно, надо учитывать также энтропийный фактор при образовании хелатных циклов. По-видимому, именно он определяет различия в последовательности лигандов в вышеприведенных уравнениях и в спектроскопическом ряду [27].

Наличие энергии СКП можно выявить также при изучении спектральных и магнитных свойств комплексных соединений при высоких давлениях (например, до  $1,5 \cdot 10^{10}$  Па). Хотя силы отталкивания препятствуют в принципе сближению лигандов с центральным атомом, результаты изучения этих свойств свидетельствуют о более близком расположении лигандов и их большем взаимодействии с  $d$ -подуровнем атома М. При этом спектры изменяются; максимумы поглощения сдвигаются в голубую (высокоэнергетическую) область спектра, а значение параметра  $\Delta$  ( $10Dq$ ) увеличивается при повышении давления (рис. 10.19), что хорошо согласуется с возмущением  $d$ -орбиталей кристаллическим полем.

Рис. 10.19. Влияние давления на электронные переходы  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рубин) [28].



Спектр подобен спектру для  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (см. рис. 10.14, б) со значением  $\Delta = 215 \text{ кДж/моль}$  (при атмосферном давлении)

**Энергия стабилизации октаэдрического окружения.** На формирование тетраэдрической или октаэдрической координации комплекса влияет несколько факторов. С позиций электростатической теории октаэдрическое поле предпочтительнее, однако энергия отталкивания лиганд—лиганд в этом случае будет больше. Поэтому для больших по размерам лигандов благоприятнее образование четырех тетраэдрических, а не шести октаэдрических связей.

Тетраэдрические комплексы всегда будут высокоспиновыми. Вследствие этого максимум энергии СКП может составлять только  $12Dq$ , а с учетом фактора пересчета на октаэдрическое поле, равного  $4/9$  (см. выражение 10.2), только  $\approx 5Dq$ . Следовательно, энергия СКП в тетраэдрических комплексах намного ниже, чем в октаэдрических, и для данного атома М предпочтительным оказывается октаэдрическое окружение. Разность между энергиями СКП для октаэдрического и тетраэдрического полей лигандов называется энергией стабилизации октаэдрического окружения (энергия СОО). Значения энергии СОО для некоторых аквакомплексов приведены в табл. 10.7.

Рассмотрим энергию СОО для всех конфигураций центрального атома ( $d^1 - d^9$ ) в единицах  $Dq$  (окт.) для высокоспинового и низкоспинового состояний (табл. 10.11). Конфигурация  $d^5$  не оказывает предпочтения тому или иному полю в высокоспиновом состоянии, для конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  и  $d^7$  в том же состоянии энергия СОО незначительна. Для низкоспинового состояния предпочтительность октаэдрического окружения лигандов очевидна во многих случаях.

Отметим еще, что большие положительные заряды центральных атомов обычно увеличивают значение  $Dq$  и, таким образом, благоприятствуют октаэдрическому окружению лигандов. Кроме того, при больших зарядах на атоме М увеличивается вероятность низкоспинового состояния. При некоторых спин-спаренных

Таблица 10.11. Энергия СОО для различных конфигураций центрального атома. Значения  $Dq$  (тетр.) пересчитаны на значения  $Dq$  (окт.) по уравнению (10.2). Энергии СКП и СОО приведены в единицах  $Dq$  (окт.)

$d^n$	Тетраэдрическое поле	Октаэдрическое поле, высокоспиновое состояние		Октаэдрическое поле, низкоспиновое состояние	
	Энергия СКП $Dq$ (тетр.)/ $Dq$ (окт.)	энергия СКП	энергия СОО	энергия СКП	энергия СОО
$d^1$	6/2,67	4	1,33	4	1,33
$d^2$	12/5,33	8	2,67	8	2,67
$d^3$	8/3,56	12	8,44	12	8,44
$d^4$	4/1,78	6	4,22	16—P	14,22—P
$d^5$	0/0	0	0	20—2P	20,00—2P
$d^6$	6/2,67	4	1,33	24—2P	21,33—2P
$d^7$	12/5,33	8	2,67	18—P	12,67—P
$d^8$	8/3,56	12	8,44	12	8,44
$d^9$	4/1,78	6	4,22	6	4,22

конфигурациях центральных атомов, таких, как  $d^5$  и  $d^6$ , значения энергии СКП в октаэдрическом поле лигандов очень большие.

Рассмотрим некоторые примеры влияния этих факторов на природу комплексов. Для центральных атомов  $Mn^{II}$  и  $Fe^{III}$ , имеющих конфигурацию  $d^5$ , будет предпочтительным высокоспиновое состояние из-за большой энергии спаривания электронов наполовину заполненного  $d$ -подуровня. Высокоспиновому состоянию  $Mn^{II}$  способствует и малый заряд иона. Низкоспиновые комплексы образуются только с лигандами, дающими сильное поле ( $CN^-$ ). Поскольку энергия СОО равна нулю (для высокоспинового состояния), с малыми по размерам лигандами ( $H_2O$ ) формируются октаэдрические комплексы, а с объемными лигандами ( $Cl^-$ ) — тетраэдрические, например  $[MnCl_4]^{2-}$ .

Центральный атом  $Fe^{III}$  по тенденции препятствовать спин-спариванию аналогичен  $Mn^{II}$ , однако более высокий заряд на атоме железа приводит к предпочтительному октаэдрическому окружению и возрастанию силы поля лигандов. Таким образом, хотя  $Fe^{III}$  образует некоторое число тетраэдрических комплексов, таких, как  $[FeCl_4]^-$ , однако большинство его комплексов должно иметь октаэдрическую форму с центральным атомом в низкоспиновом состоянии.

При изменении электронной конфигурации на один электрон ( $d^6$ ), например в  $Co^{II}$ , довольно резко изменяются свойства комплексов. Все комплексы  $Co^{II}$  октаэдрические и почти все низкоспиновые, чему способствуют значения энергии спин-спаривания и энергии СКП, особенно при сильном поле лигандов. Для  $Co^{II}$  типичны диамагнитные комплексы, например  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , хотя известны и парамагнитные комплексы  $[CoF_6]^{3-}$ ,  $[Co(H_2O)_3F_3]$ . Свойства комплексов  $Co^{II}$  (конфигурация  $d^7$ ) совершенно другие. Энергия СОО для низкоспиновых комплексов уменьшается вдвое; кроме того, меньший заряд иона не благоприятствует созданию сильных полей и спин-спариванию. Следовательно, большинство комплексов  $Co^{II}$  будут высокоспиновыми октаэдрическими комплексами со склонностью к окислению, особенно если лиганды создают сильное поле. Однако ввиду того, что энергия СОО невелика, возможно образование тетраэдрических комплексов  $Co^{II}$ , например  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[CoBr_4]^{2-}$ ,  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ .

Относительная устойчивость октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической может быть проиллюстрирована данными по изучению предпочтительного положения ионов в кристаллах — шпинелях  $(A^{II}, B_2^{III})O_4$ . Оксид-ионы образуют плотноупакованную кубическую решетку с 8 тетраэдрическими и 4 октаэдрическими пустотами, приходящимися на одну формульную единицу  $(AB_2)O_4$ . В так называемой нормальной шпинели, например  $(MgAl_2)O_4$ , ионы  $Mg^{2+}$  занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а ионы  $Al^{3+}$  — половину октаэдрических пустот. Это наиболее устойчивое расположение, при котором для  $A^{II}$  КЧ = 4, а для  $B^{III}$  КЧ = 6 (ср.  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$  и  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , разд. 10.1).

Большой теоретический интерес представляют шпинели с обращенной структурой, в которой ионы  $A^{2+}$  и половина ионов  $B^{3+}$  меняются местами, т. е. ионы  $A^{2+}$  и половина ионов  $B^{3+}$  занимают октаэдрические пустоты, а другая половина ионов  $B^{3+}$  — тетраэдрические пустоты. Примером обращенной шпинели является  $(NiFe_2)O_4$ . Оксид-ионы создают сравнительно слабое кристаллическое поле, и поэтому  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) и  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) остаются в высокоспиновом состоянии. Для иона  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) энергия СКП равна нулю как при тетраэдрическом, так и при октаэдрическом окружении. Ионы  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) имеют энергию СОО, равную  $8,44Dq$  (см. табл. 10.11), или  $\approx 96$  кДж/моль (на основании предположения, что лиганды  $O^{2-}$  и  $H_2O$  создают подобные поля; см. табл. 10.7), что и обуславливает обращение структуры шпинели  $(NiFe_2)O_4$ .

Вторым примером обращенной шпинели является магнетит  $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ . Ионы  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) не имеют энергии СКП ни в тетраэдрическом, ни октаэдрическом слабых полях. Ионы же  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) октаэдрически стабилизированы в слабом поле, значение энергии СОО равно  $1,33Dq$  (окт.). Хотя это и небольшая энергия, но ее оказывается достаточно для формирования обращенной структуры.

Не все шпинели переходных металлов являются обращенными. Так, все хромовые шпинели  $(A^{II}Cr_2^{III})O_4$  имеют нормальную структуру. Это результат предпочтительного октаэдрического окружения для  $Cr^{III}$  ( $\approx 195$  кДж/моль, см. табл. 10.7). Оксиды  $(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4$  и  $(Co^{II}Co_2^{III})O_4$  также имеют нормальную структуру. В первом соединении ион  $Mn^{3+}$  имеет энергию СОО, равную  $4,22Dq$  (окт.). Во втором соединении электронная конфигурация  $Co^{III}$  спин-спаренная, что обеспечивает ее стабилизацию в сильном поле, и ионы  $Co^{3+}$  располагаются в октаэдрических пустотах. Энергетические различия для  $Co^{II}$ , располагающегося в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, незначительны, поэтому шпинель имеет нормальную структуру.

Сведения, приведенные в табл. 10.12, иллюстрируют соответствие между экспериментальными данными о местоположении катионов в шпинелях и данными, предсказываемыми по теории кристаллического поля. Степень корреляции достаточно высока, если учесть, что энергия СКП составляет только около 5—10 % общей энергии связи в системе. Помимо  $d$ -орбитальных расщеплений существует много других факторов, которые могут влиять на общую энергию и предпочтительную структуру соединений переходных металлов [20, 29—31].

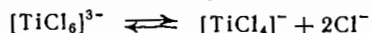
Еще один пример влияния  $d$ -орбитальных расщеплений на формируемую координацию — это поведение ионов переходных элементов в расплавах их солей. Расплавы можно рассматривать как разупорядоченные кристаллические решетки, в которых отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний.

Таблица 10.12. Экспериментальное и теоретическое положение катионов в кристаллах шпинелей  $(A^{II}B_2^{III})O_4$  [20, 32]

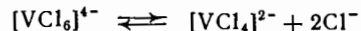
A	$Al^{3+}$		$Fe^{3+}$		$Cr^{3+}$		$Mn^{3+}$		$V^{3+}$	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
$Mg^{2+}$	о (88%)	—	о	—	н	н	—	н	н	н
$Zn^{2+}$	н	—	н	—	н	н	н, т	н	н	н
$Cd^{2+}$	н	—	н	—	н	н	н	н	—	н
$Mn^{2+}$	н	—	о	—	н	н	н	н	н	н
$Fe^{2+}$	н	о	о	о	н	н	—	н	н	о + н
$Co^{2+}$	н	о	о	о	н	н	—	н	—	о + н
$Ni^{2+}$	о (75%)	о	о	о	н	н	—	о + н	—	о
$Cu^{2+}$	о	о	о (86%), т	о	н	н	—	н	—	о

н — нормальная структура, о — обращенная структура, т — тетрагональное искажение (эффект Яна — Теллера); знак «—» означает невозможность теоретического предсказания или отсутствие экспериментальных данных.

Спектры поглощения ионов переходных элементов в расплавах солей, например хлоридов, легко интерпретируются на основании энергии СКП. Хлорид-ион создает относительно слабое поле, поэтому все ионы металлов высокоспиновые. Поскольку концентрация хлорид-ионов в расплаве постоянна и размерные факторы вряд ли должны иметь большое значение (ионы металлов незначительно отличаются по размерам), то критерием при выборе координационного числа (4 или 6) является энергия СОО [33]. Хром(III) существует только в виде октаэдрического комплекса  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ , что и следует из большого значения энергии СОО (см. табл. 10.11) и высокого заряда иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Для  $\text{Ti}^{III}$  и  $\text{V}^{III}$  вследствие меньших значений энергии СОО четырех- и шестикоординационные комплексы существуют в равновесии:



Предполагается, что ионы  $M^{2+}$  проявляют склонность к тетраэдрической координации. Только ион  $\text{V}^{2+}$ , имеющий максимально возможную энергию СОО, способен образовать октаэдрический комплекс, находящийся в равновесии с тетраэдрическим:



Для всех других ионов  $M^{2+}$  переходных элементов 4-го периода известны только тетраэдрические комплексы типа  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ .

**Тетрагональное искажение октаэдрического поля.** Если два лиганда в *транс*-положениях в октаэдрическом комплексе (например, лиганды на оси  $z$ ) оказываются сдвинутыми (ближе или дальше) от центрального атома  $M$  по сравнению с другими четырьмя лигандами, то говорят, что строение комплекса является тетрагонально искаженным. Обычно такие искажения нежелательны, поскольку они приводят к уменьшению энергии связывания.

Тетрагональное искажение октаэдрических комплексов обычно вызывает эффект Яна — Теллера. Теорема Яна — Теллера утверждает, что строение нелинейной молекулы в вырожденном электронном состоянии подвергается искажению, которое приводит к понижению симметрии, снятию вырождения и понижению энергии [34—37]. Рассмотрим рис. 10.20, на котором показано геометрическое расположение лигандов при тетрагональном искажении октаэдрической симметрии (в результате удаления лигандов от центрального атома вдоль оси  $z$ ). Вследствие этого лиганды в меньшей степени взаимодействуют с орбиталями, имеющими  $z$ -компоненту ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), и эти орбитали оказываются стабилизированными, а орбитали без  $z$ -компоненты ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) — дестабилизированными (рис. 10.21). Степень дополнительного расщепления  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -уровней невозможно предсказать, но следует ожидать, что  $\delta_1 > \delta_2$ , и оба эти параметра значительно меньше  $10Dq$ .

Теорема Яна — Теллера непосредственно не предсказывает, какой тип искажения будет иметь место:  $z$ -лиганды могут удаляться от центрального атома, как это показано на рис. 10.20, но могут и приближаться к нему.

Эффект Яна — Теллера можно рассмотреть на основании физической картины, более наглядной, чем абстрактная теорема [31]. Отметим, что электронная конфигурация, подвергающаяся

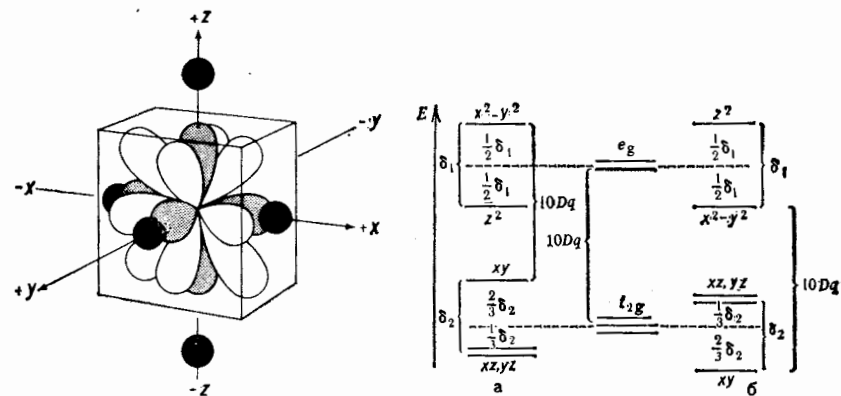


Рис. 10.20. Геометрическое расположение лигандов при тетрагональном искажении октаэдрической симметрии (удаление лигандов вдоль оси  $z$ ).

Рис. 10.21. Энергетическая диаграмма  $d$ -орбиталей в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле ( $10Dq \gg \delta_1 > \delta_2$ ) при удалении лигандов вдоль оси  $z$  (а) и при приближении лигандов вдоль оси  $z$  (б).

ян-теллеровскому искажению, например  $d^1$ , не является сферически симметричной. Допустим, что неспаренный электрон находится на  $d_{z^2}$ -орбитали. В процессе образования квазиоктаэдрического комплекса лиганды, приближающиеся к центральному атому вдоль оси  $z$ , будут отталкиваться этим неспаренным электроном, т. е. энергия притяжения между центральным атомом и электронами лигандов будет меньше в направлении  $z$ , чем в направлении  $x$  и  $y$ . Такая анизотропия приведет к образованию более сильных (более коротких) связей с  $x$ - и  $y$ -лигандами и более слабых (более длинных) связей с  $z$ -лигандами (тетрагональное искажение с удалением  $z$ -лигандов). Наоборот, если неспаренный электрон находится на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, то результатом будет укорачивание связей между атомом  $M$  и  $z$ -лигандами (тетрагональное искажение с приближением  $z$ -лигандов).

Предположим, что искажению Яна — Теллера подвергается комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Ион  $\text{Ti}^{3+}(d^1)$  в октаэдрическом поле имеет конфигурацию  $t_{2g}^1$ . Однако уровень  $t_{2g}$  трижды вырожден, а теорема Яна — Теллера запрещает заполнение его единственным электроном без искажения строения комплекса. [Отметим, что для иона  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  вырождение отсутствует\*.] Если имеет место искажение, то трехкратное вырождение  $t_{2g}$ -уровня снимается (см. рис. 10.21) и неспаренный электрон занимает более низкую по энергии орбиталь ( $xy$ ).

\* Уровень  $t_{2g}$  трижды вырожден всегда. Однако для иона  $\text{Ti}^{3+}$  он может быть записан тремя разными способами (один электрон); а)  $xy^1xz^0yz^0$ , б)  $xy^0xz^1yz^0$ , в)  $xy^0xz^0yz^1$ , тогда как для иона  $\text{Cr}^{3+}$  — одним способом (три электрона,  $xy^1xz^1yz^1$ ). По теореме Яна — Теллера заполнение  $t_{2g}$ -уровня тремя электронами не запрещается, и искажения не должно быть.

Теорема Яна—Теллера непосредственно не предсказывает, каким образом будет происходить искажение. Из рис. 10.21 видно, что энергетически стабилизация неспаренного электрона при удлинненном искажении в два раза меньше стабилизации при укороченном искажении. Следовательно, комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  должен представлять собой искаженный октаэдр, сжатый вдоль оси  $z$ . В этом случае энергия СКП будет на 0,67 $\delta_2$  больше, чем энергия СКП для правильного октаэдра.

Возбужденное состояние иона  $\text{Ti}^{3+} (t_{2g}^1 e_g^1)$  будет подвергаться искажению того же типа. Спектр поглощения комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (см. рис. 10.7) иллюстрирует результат снятия вырождения  $t_{2g}$ -уровня, причем необычная ширина максимума поглощения есть результат наложения двух неразличимых пиков  $\nu_1$  и  $\nu_2$  (рис. 10.22). У некоторых комплексов, например  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , различие двух полос поглощения большее, и в спектре появляются два отдельных пика (рис. 10.23).

Наилучшее доказательство существования эффекта Яна—Теллера дают структурные исследования твердых соединений меди (II), в которых центральный атом имеет электронную конфигурацию  $d^9$ . В октаэдрическом поле девятый электрон будет занимать  $d_{z^2}$ - или  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, что приведет к тетрагональному искажению строения. С другой точки зрения, система  $d^9$  может быть рассмотрена с помощью представления о «дырочном формализме», который описывает атом  $\text{Cu}^{II}$  как сферически симметричную систему  $d^{10}$  с «дыркой» (отсутствие электрона). «Дырка» ведет себя точно так же, как электрон, но в противоположность электрону она стремится занять высшую по энергии орбиталь. В результате эффекта Яна—Теллера она занимает несколько более высокую по энергии орбиталь, чем это имело бы место в неискаженном октаэдрическом комплексе (рис. 10.24). Используется еще одна схема рассмотрения таких систем, представляющая каждую систему  $d^n$  как обращенную систему  $d^{10-n}$  (рис. 10.25).

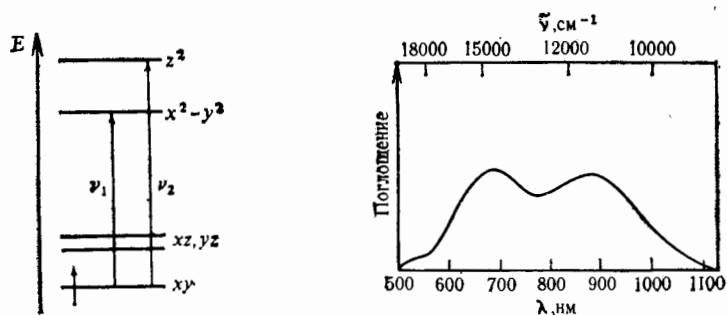


Рис. 10.22. Энергетические уровни в  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Стрелками показаны переходы в возбужденные состояния

Рис. 10.23. Спектр поглощения  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ .

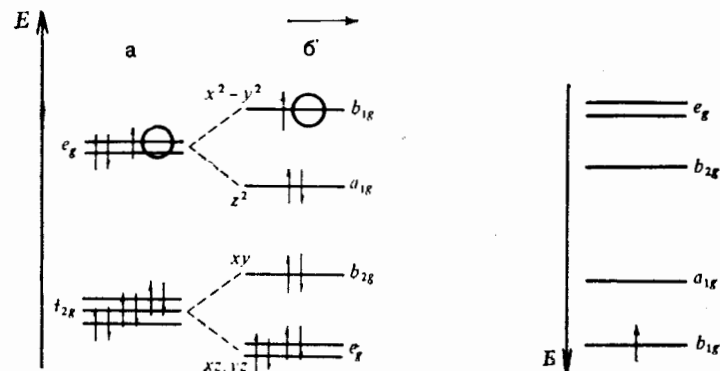


Рис. 10.24. Энергетическая диаграмма уровней  $d^9$ -конфигурации в октаэдрическом (а) и тетрагонально искаженном поле (б). Кружок отвечает отсутствию десятого электрона («дырка»)

Рис. 10.25. Энергетическая диаграмма уровней  $d^9$ -конфигурации как обращенной  $d^1$ -конфигурации

Экспериментально обнаружено, что для соединений  $\text{Cu}^{II}$  искажение строения обычно проявляется в удлинении связи вдоль оси  $z$ . В табл. 10.13 приведены значения длины связей в кристаллах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении. Каждое соединение имеет как короткие, так и длинные связи. Интересно отметить, что радиус иона  $\text{Cu}^{2+}$ , рассчитанный по значениям коротких связей, мало изменяется в разных соединениях, тогда как значения радиуса иона, рассчитанные по длинным связям, имеют большие расхождения. Это и понятно, поскольку искажение длинных связей может происходить в различной степени.

Тетрагональное искажение октаэдрической симметрии имеет место, когда уровни  $e_g$  или  $t_{2g}$  частично заполнены, причем наибольшим оно будет для  $d^4$ - и  $d^9$ -конфигураций в слабом поле лигандов и для  $d^7$ - и  $d^9$ -конфигураций в сильном поле. Данных по эффекту Яна—Теллера для высокоспиновой  $d^4$ - или низкоспиновой  $d^7$ -конфигурации немного; некоторые примеры изменения длины связей приведены в табл. 10.13 для соединений  $\text{Cr}^{II}$  и  $\text{Mn}^{III} (d^4)$ . Спектры поглощения соединений  $\text{Mn}^{III}$  также указывают на удлинение связей вдоль оси  $z$  [39]. Данных по искажению для соединений  $\text{Co}^{II} (d^7)$  в сильном поле лигандов нет, так как лиганд  $\text{CN}^-$  не образует комплекса с отношением  $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^- = 1/6$ ; цианокомплекс кобальта(II) имеет состав  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  или  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3-}$  (точно установить состав не удается ввиду быстрого окисления до комплекса  $\text{Co}^{III}$ ) [40].

Неспаренные электроны на  $t_{2g}$ -уровне также должны вызывать эффект Яна—Теллера, однако их влияние несколько меньше, поскольку  $t_{2g}$ -орбитали слабее взаимодействуют с лигандами. Конфигурации, которые могли бы обнаруживать

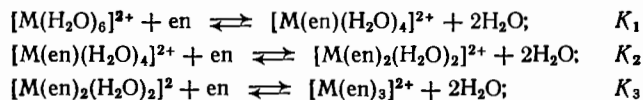
Таблица 10.13. Длины связей металл — лиганд в соединениях  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$  [31, 32]

Соединение	Короткие связи		Длинные связи	
	длина связи <sup>а</sup> , пм	$r_M^b$ , пм	длина связи <sup>а</sup> , пм	$r_M^b$ , пм
$\text{CuF}_2$	193(4F)	122	227(2F)	156
$\text{Na}_2\text{CuF}_4$	191(4F)	120	237(2F)	166
$\text{K}_2\text{CuF}_4$	195(2F)	124	208(4F)	147
$\text{KCuF}_3$	196(2F)	125	207(4F)	146
$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	189(2F)	118	247(2F)	176
	193(2H <sub>2</sub> O)			
$\text{CuCl}_2$	230(4Cl)	131	295(2Cl)	196
$\text{CsCuCl}_3$	230(4Cl)	131	265(2Cl)	166
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	228(2Cl)	129	295(2Cl)	196
	193(2H <sub>2</sub> O)			
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{py}$	202(2N)	127	305(2Cl)	206
	228(2Cl)	128		
$\text{CuBr}_2$	240(4Br)	126	318(2Br)	204
$\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	193(2NH <sub>3</sub> )	118	308(2Br)	194
	254(2Br)	140		
$\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	203(2NH <sub>3</sub> )	128	288(4Br)	174
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200(4HCOO)	127	236(2H <sub>2</sub> O)	163
$\text{Cu}(\text{Hdmg})_2$	194(4N)	119	243(2O)	170
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	195(2NH <sub>3</sub> )	120	276(4Cl)	177
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	205(4NH <sub>3</sub> )	130	259(1H <sub>2</sub> O)	186
			337(1H <sub>2</sub> O)	264
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [38]	207(4NH <sub>3</sub> )	132	262(2NH <sub>3</sub> )	187
$\text{CrF}_2$	200(4F)	129	243(2F)	172
$\text{KCrF}_3$	200(2F)	129	214(4F)	143
$\text{MnF}_3$	179(2F)	108	191(2F)	120
			209(2F)	138
$\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$	188(4O)	115	230(2O)	157

<sup>а</sup> В скобках указаны число и вид лигандов. <sup>б</sup> Радиус иона металла как разность между ковалентным радиусом донорного атома лиганда (см. табл. 7.1) и длиной связи.

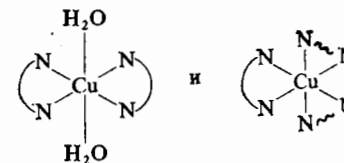
заметные искажения Яна — Теллера, следующие:  $d^1$ ,  $d^2$ , высокоспиновые  $d^6$  и  $d^7$ , низкоспиновые  $d^4$  и  $d^5$ . Однако доказательств искажений для этих конфигураций практически нет.

Рассмотрим проявление эффекта Яна — Теллера в хелатах. Наличие хелатного цикла (см. разд. 11) должно препятствовать сильному искажению, особенно при оптимальных размерах цикла (пяти- и шестичленные циклы), например, в комплексах с лигандом этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , координируемым через оба атома азота. Большинство  $\text{M}^{\text{II}}$  образуют с этим лигандом хелаты типов 1:1, 1:2 и 1:3:



Значения ступенчатых констант устойчивости  $K_1$  и  $K_2$  для  $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  имеют тенденцию увеличиваться

(рис. 10.26), что характеризует большую устойчивость хелата типа 1:2 по сравнению с хелатом типа 1:1 (ряд Ирвинга — Уильямса). Такая же зависимость наблюдается и для хелатов типа 1:3, за исключением чрезвычайно неустойчивого комплекса  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ . Это объясняется легкостью тетрагонального искажения октаэдрической симметрии хелата  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (монодентатные лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  легко удаляются от  $\text{Cu}$  вдоль оси  $z$ ) и стерической трудностью такого искажения для атомов азота в хелате  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  из-за наличия устойчивых к деформации хелатных циклов (обозначены они волнистой линией) [42, 43]:



Следовательно, тетрагонально искаженный комплекс  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  образуется легко и сохраняет устойчивость, а неискаженный октаэдрический комплекс  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  образуется с трудом и неустойчив. Установлено, что не имеют искажения Яна — Теллера такие хелаты, как  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  (конфигурация  $d^4$  для  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) и  $[\text{CuL}_3]^{2+}$ , где  $\text{L} = (\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ . На рис. 10.27 показано строение последнего комплекса: бидентатные лиганды  $\text{L}$  координированы боковыми атомами кислорода, и длина каждой из шести связей  $\text{Cu}-\text{O}$  составляет 206,5 пм. С другой стороны, такой комплекс, как  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{L}_2]$ , где  $\text{L} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ , тетрагонально искажен; длина экваториальных связей  $\text{Cu}-\text{O}$  на 32,9 пм короче, чем длина аксиальных связей  $\text{Cu}-\text{O}$  (рис. 10.28).

Ответить на вопрос, почему эти комплексы не искажены и можно ли предсказать, какие из них будут искажены, а какие нет, сложно. Вероятно, следует иметь в виду, что эти системы не статические, а динамические, и поэтому их нужно рассматривать в рамках динамико-статистического эффекта Яна — Теллера [46], который интерпретирует высокую симметрию комплексов, подобных изображенному на рис. 10.27, как результат динамического равновесия между тремя тетрагонально искаженными формами. Имеется экспериментальное доказательство, подтверждающее это объяснение. Если комплекс (см. рис. 10.27) охладить до 175 К, то симметрия кристаллической решетки пони-

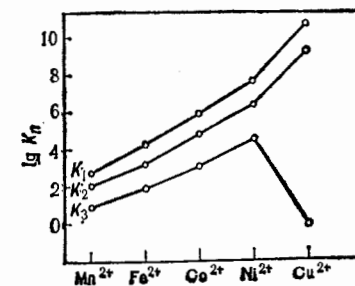


Рис. 10.26. Изменение ступенчатых констант устойчивости ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) в ряду этилендиаминных комплексов некоторых переходных элементов (водный раствор, 25 °C) [41]



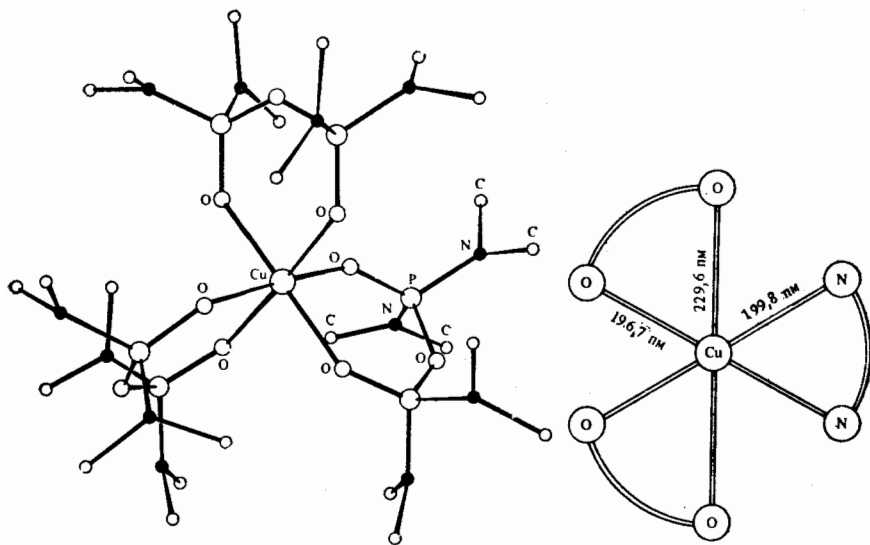


Рис. 10.27. Строение хелата  $[\text{CuL}_3]^{2+}$ ,  $L - (\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$  (атомы водорода не показаны) [44]

Рис. 10.28. Строение хелата  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{L}_2]$ ,  $L^- - \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3^-$  [45]

жаются. Кроме того, данные метода электронного парамагнитного резонанса при 90 К для этого комплекса типичны для тетрагонально искаженных комплексов меди(II) [47]. Другим примером проявления динамико-статистического эффекта Яна — Теллера служит изученная серия соединений, содержащих гексанитрокупрат(II)-ион  $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ . Некоторые из них, например  $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{Rb}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ , имеют искаженное строение при комнатной температуре (298 К), а другие, как  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{Tl}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ , находятся в динамическом равновесии, т. е. кажутся неискаженными. Однако если последние комплексы охладить на несколько градусов, динамический эффект Яна — Теллера «вымораживается». Так, при 276 К комплексное соединение  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  становится искаженным (длины связей  $\text{Cu}-\text{N}$  составляют 205,8, 215,3 и 216,6 пм) [48, 49].

Несмотря на то, что не всегда можно предсказать точную природу тетрагональных искажений, тем не менее изучение таких систем представляет значительный интерес [50, 51]. Пример различных тетрагональных искажений дан в работе [52], в которой изучены спектры поглощения комплекса  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  в различных растворителях. В твердом состоянии этот комплекс имеет плоскоквадратную координацию [53], которую можно рассматривать как экстремальный случай тетрагонального искажения (полное удаление двух лигандов). В основных рас-

творителях (эфир, спирты, амины) две молекулы растворителя координируются вдоль оси  $z$  и создают  $z$ -компоненту поля лигандов, пропорциональную их положению в спектрохимическом ряду. Два электрона на  $d_{z^2}$ -орбитали препятствуют приближению молекул растворителя, так что только наиболее основные растворители (амины) создают прочные связи, тогда как такие растворители, как хлороформ, образуют очень слабые связи ввиду их низкой основности.

В тетрагонально искаженных комплексах возможны три электронных перехода  $d-d$  (рис. 10.29):  $d_{xz}(d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_1)$ ;  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_2)$ ;  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_3)$ . Частота этих переходов сильно зависит от силы поля, действующего на различные  $d$ -орбитали. Частота  $v_2$  должна оставаться постоянной и соответствовать энергии  $10 Dq$  (окт.), так как  $d_{xy}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали не имеют  $z$ -компоненты и не подвергаются воздействию каких-либо перемещающихся  $z$ -лигандов. Если искажение поля невелико (для сильноосновных растворителей), то частота  $v_1$  должна уменьшаться и приближаться к значению  $v_2$  (рис. 10.30); частота  $v_3$  также должна уменьшаться и приближаться к нулю (в чисто октаэдрическом комплексе).

На рис. 10.31 приведены спектры поглощения бис(ацетилацетонато)меди в различных растворителях. Спектр комплексов в хлороформе имеет два максимума и один максимум в пиперидине. Отметим, что полоса 2 остается почти неизменной (14 800—15 200  $\text{cm}^{-1}$ ) и отвечает, по-видимому, переходу  $v_2$ . Полоса 1 сдвигается от 19 800 до 15 100  $\text{cm}^{-1}$  и приближается к  $v_2$ , поэтому она приписывается переходу  $v_1$ ; полоса 3 отвечает переходу  $v_3$ . Экспериментальные данные очень хорошо коррелируются с ожидаемым расщеплением  $d$ -орбиталей в тетрагонально искаженном поле. Хлороформ, являющийся чрезвычайно слабым основанием, дает максимальное тетрагонально искаженное поле (приближающееся к плоскоквадратному полю) с большим различием между  $xy$ - и  $z$ -лигандами. Пиперидин, напротив, приводит к почти чистому октаэдрическому полю. Легкость интерпретации таких эффектов способствовала признанию теории кристаллического поля.

**Плоскоквадратное поле.** При очень большом (в пределе — бесконечно большом) удалении лигандов от центрального атома вдоль оси  $z$ , вызывающем тетрагональное искажение октаэдрической симметрии, образуются плоскоквадратные комплексы.

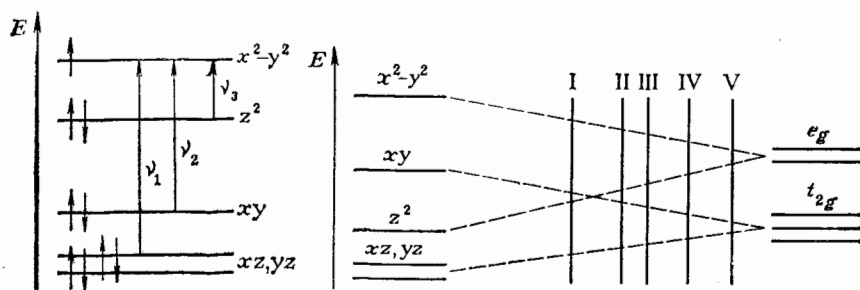


Рис. 10.29. Энергетическая диаграмма электронных переходов в тетрагонально искаженных комплексах  $\text{Cu}^{II} (d^9)$

Рис. 10.30. Энергетическая диаграмма непрерывного перехода между плоскоквадратной симметрией (слева) и чисто октаэдрической симметрией при увеличении силы поля  $z$ -лигандов (молекул растворителей): I — хлороформ; II — диоксан; III — пентанол; IV — пиридин; V — пиперидин



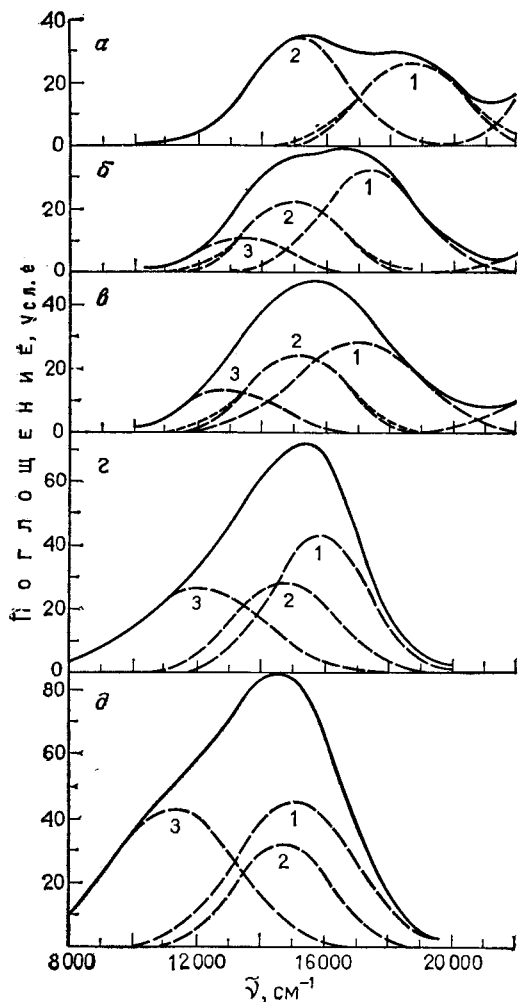


Рис. 10.31. Спектры поглощения бис(ацетилацетонато)-меди в основных растворителях [52]: а — хлороформ; б — диоксан; в — пентанол; г — пиридин; д — пиперидин. Пунктирные линии отвечают разрешению экспериментальных спектров на составляющие их полосы.

Теория кристаллического поля рассматривает плоскоквадратные комплексы не как новый тип координации, а как предельный случай тетрагонального искажения октаэдрических комплексов (рис. 10.32). К образованию плоскоквадратных комплексов более склонны центральные атомы, имеющие конфигурацию  $d^8$ , и лиганды, создающие сильное поле (эти лиганды располагаются в конце спектрохимического ряда). Такие центральные атомы и лиганды дают низкоспиновые комплексы, причем электроны занимают орбитали  $yz$ ,  $xz$ ,  $z^2$  и  $xy$  с низкой энергией, а орбиталь  $x^2-y^2$  высокой энергии остается незанятой. Чем сильнее поле лигандов, тем выше энергия  $x^2-y^2$ -орбитали и тем ниже энергия остальных орбиталей, что дополнительно стабилизирует комплекс. Напомним, что переход  $xy \rightarrow x^2-y^2$  отвечает  $10Dq$  (окт.).

Типичными примерами низкоспиновых комплексов являются  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{AuCl}_4]^-$ , центральные атомы в которых имеют конфигурацию  $d^8$ . В комплексах переходных элементов 4-го периода только лиганды с очень сильным полем, например цианид-ион, могут воздействовать на спин-спаривание, необходимое для стабилизации плоскоквадратного окружения. Переходные элементы 5-го и 6-го периодов образуют также комплексы со многими лигандами, даже с галогенид-ионами.

Типичными примерами низкоспиновых комплексов являются  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{AuCl}_4]^-$ , центральные атомы в которых имеют конфигурацию  $d^8$ . В комплексах переходных элементов 4-го периода только лиганды с очень сильным полем, например цианид-ион, могут воздействовать на спин-спаривание, необходимое для стабилизации плоскоквадратного окружения. Переходные элементы 5-го и 6-го периодов образуют также комплексы со многими лигандами, даже с галогенид-ионами.

Таблица 10.14. Энергетические уровни d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии [54, 55]

КЧ	Строение комплекса	Энергия орбиталей в единицах $Dq$				
		$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
1	Линейное <sup>a</sup>	5,14	-3,14	-3,14	0,57	0,57
2	Линейное <sup>a</sup>	10,28	-6,28	-6,28	1,14	1,14
3	Треугольное <sup>b</sup>	-3,21	5,46	5,46	-3,86	-3,86
4	Тетраэдрическое	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
4	Плоскоквадратное <sup>b</sup>	-4,28	12,28	2,28	-5,14	-5,14
5	Тригонально-бипирамидальное <sup>a</sup>	7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
5	Квадратно-пирамидальное <sup>a</sup>	0,86	9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	Октаэдрическое	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
6	Тригонально-призматическое	0,96	-5,84	-5,84	5,36	5,36
7	Пентагонально-бипирамидальное	4,93	2,82	2,82	-5,28	-5,28
8	Кубическое	-5,34	-5,34	3,56	3,56	3,56
8	Квадратно-антипризматическое	-5,34	-0,89	-0,89	3,56	3,56
9	Тип $\text{ReH}_9$	-2,25	-0,38	-0,38	1,51	1,51
12	Икосаэдрическое	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

<sup>a</sup> Лиганд(ы) расположен(ы) вдоль оси z. <sup>b</sup> Лиганды расположены в плоскости xy.  
<sup>В</sup> Основание пирамиды в плоскости xy.

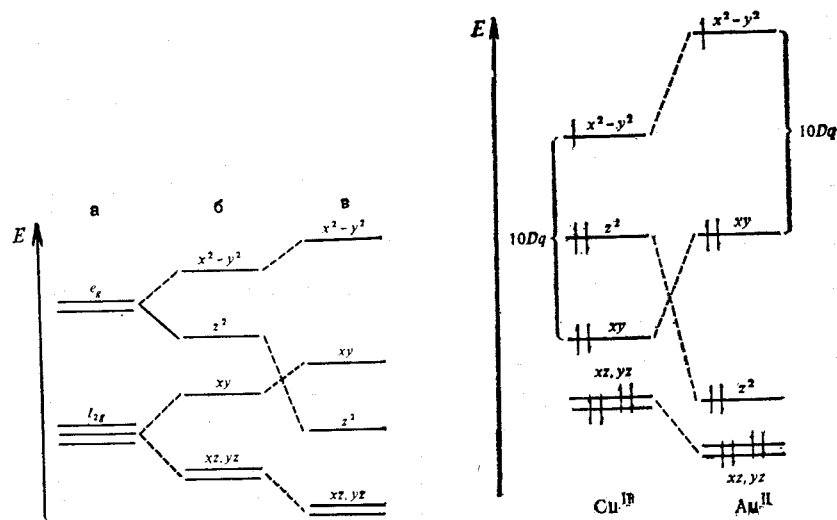


Рис. 10.32. Энергетическая диаграмма перехода от чисто октаэдрического поля (а) к тетрагональному (б) и плоскоквадратному (в) при увеличивающемся удалении лигандов от центрального атома вдоль оси z.

Рис. 10.33. Энергетическая диаграмма уровней  $d^9$ -конфигурации для меди(II) и золота(II).

Связь между тетрагональным и плоскоквадратным полями удобно проследить в химии металлов IB группы. У меди наиболее устойчив ион  $\text{Cu}^{2+}$ , который образует в основном тетрагонально искаженные комплексы. Золото почти исключительно известно в виде  $\text{Au}^{\text{I}}$  и  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Поскольку золото является  $5d$ -элементом, степень расщепления  $d$ -подуровня у него на  $\approx 80\%$  больше, чем у меди. Комплексов  $\text{Au}^{\text{II}}(d^9)$  не существует, строение такого комплекса было бы сильно тетрагонально искажено, и девятый электрон занял бы очень невыгодную  $x^2 - y^2$ -орбиталь (рис. 10.33.). Этот электрон значительно легче ионизировать, чем неспаренный электрон у  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , что и подтверждается диспропорционированием  $\text{Au}^{\text{II}}$  на  $\text{Au}^{\text{I}}$  и  $\text{Au}^{\text{III}}$ .

Существует много устойчивых комплексов, отличающихся по симметрии от октаэдрического, тетраэдрического и плоскоквадратного окружения. Энергетические уровни  $d$ -орбиталей с полями различной симметрии представлены в табл. 10.14.

### 10.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Теория кристаллического поля адекватно объясняет большое число экспериментальных данных, однако она имеет серьезные недостатки, а принятая модель точечных зарядов является слишком большим упрощением. Имеется много экспериментальных и полутеоретических доводов, опровергающих допущение о том, что расщепление  $d$ -орбиталей является результатом только электростатических эффектов. Так, лиганд, дающий наиболее сильное поле (СО), не имеет ионного заряда, поскольку дипольный момент молекулы СО практически равен нулю. Поэтому при рассмотрении природы химической связи в комплексных соединениях необходимо учитывать ковалентную составляющую связи.

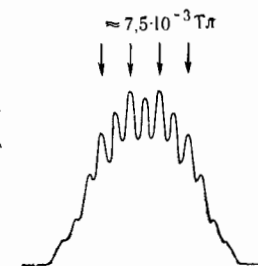
Следует признать, что теория кристаллического поля несовершенна. По-видимому, исследование радиальных составляющих волновых функций для центральных атомов и лигандов должно показать, что существует некоторое перекрывание орби-

Таблица 10.15. Нефелоауксетический ряд лигандов и ионов металлов [25]

Общий нефелоауксетический эффект комплекса  $\text{ML}_n$  пропорционален произведению  $h_L \cdot k_M$ .

Лиганд	$h_L$	Металл	$k_M$	Лиганд	$h_L$	Металл	$k_M$
$\text{F}^-$	0,8	$\text{Mn}^{\text{II}}$	0,07	$\text{Cl}^-$	2,0	$\text{Ir}^{\text{III}}$	0,28
$\text{H}_2\text{O}$	1,0	$\text{V}^{\text{II}}$	0,1	$\text{CN}^-$	2,1	$\text{Tc}^{\text{IV}}$	0,3
dmf	1,2	$\text{Ni}^{\text{II}}$	0,12	$\text{Br}^-$	2,3	$\text{Co}^{\text{III}}$	0,33
ur	1,2	$\text{Mo}^{\text{III}}$	0,15	$\text{N}_3^-$	2,4	$\text{Mn}^{\text{IV}}$	0,5
$\text{NH}_3$	1,4	$\text{Cr}^{\text{III}}$	0,20	$\text{I}^-$	2,7	$\text{Pt}^{\text{IV}}$	0,6
en	1,5	$\text{Fe}^{\text{III}}$	0,24	dtf $^-$	2,8	$\text{Pd}^{\text{IV}}$	0,7
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1,5	$\text{Rh}^{\text{III}}$	0,28	dsep $^-$	3,0	$\text{Ni}^{\text{IV}}$	0,8

Рис. 10.34. Спектр ЭПР для  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  в  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  [56]



талей и, следовательно, некоторая степень ковалентности связи металл — лиганд (таких точных исследований не проводили).

Косвенным доказательством распределения электронной плотности между лигандами и центральным атомом служит нефелоауксетический эффект (термин «нефелоауксетический» означает расширение электронного облака). Обнаружено, что электрон-электронное отталкивание в комплексах несколько меньше, чем в свободном ионе металла. Нефелоауксетический ряд, указывающий на порядок возрастания нефелоауксетического эффекта, может быть установлен как для ионов различных металлов, так и для лигандов (табл. 10.15). Уменьшение электрон-электронного отталкивания можно объяснить возрастанием расстояния между электронами и, следовательно, увеличением размеров орбиталей. Очевидно, это увеличение происходит вследствие комбинации орбиталей металла и лиганда с образованием больших по размерам молекулярных орбиталей. Таким образом, наиболее эффективными лигандами являются те, которые могут делокализовывать электроны металла в большом пространстве, т. е. это те лиганды, которые содержат большие атомы с  $d$ -орбиталями для  $\pi$ -связывания.

Возможно, наилучшее прямое экспериментальное доказательство распределения электронов между ионом металла и лигандом дают результаты метода электронного парамагнитного резонанса. Неспаренные электроны ведут себя как магниты и выстраиваются параллельно или антипараллельно относительно направления приложенного магнитного поля. При этих двух расположениях электроны будут немного различаться по энергии и переходы из одного состояния в другое могут быть обнаружены по энергии перехода как энергии радиочастотного электромагнитного излучения. В спектре ЭПР изолированного иона металла одному переходу электрона соответствует единственный пик поглощения. Однако комплексы имеют более сложные спектры ЭПР (рис. 10.34). Сверхтонкое расщепление происходит в результате воздействия магнитных моментов ядер частиц лиганда на неспаренный электрон центрального атома. По крайней мере какой-то промежуток времени неспаренный электрон занимает орбиталь лиганда, и ее можно рассматривать как молекулярную, образованную из атомных орбиталей металла и лиганда [57].

Рассмотрим механизм образования связи в простейшем комплексном соединении в рамках метода МО:



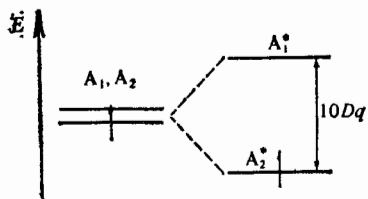


Рис. 10.35. Модель теории кристаллического поля для расщепления  $sp$ -орбиталей ( $A_1, A_2$ ) центрального атома  $A^+$  в поле лиганда В

В комплексе  $BeH_2$  атом  $Be^{II}$  — акцептор, а гидрид-ионы — доноры. Комбинация  $2s$ - и  $2p$ -волновых функций атома  $Be^{II}$  и  $1s$ -вол-

новых функций двух ионов  $H^-$  дает две связывающие, две несвязывающие и две разрыхляющие молекулярные орбитали. Четыре электрона гидрид-ионов размещаются на двух связывающих орбиталях. Результат идентичен образованию молекулы  $BeH_2$  из свободных атомов (см. рис. 4.16).

Таким образом, все нейтральные молекулы  $AB_n$  можно рассматривать как комплексные соединения, образованные из ионов  $A^{n+}$  и  $B^-$  и, следовательно, для объяснения связывания центральных атомов и лигандов в комплексных соединениях могут быть использованы те же методы, которые интерпретируют формирование химических связей в простых нейтральных молекулах.

Сравним интерпретации образования химических связей по теории КП и по методу МО на примере комплекса из лиганда — основания по Льюису В, имеющего одну орбиталь с донорной парой электронов, и кислоты по Льюису — иона металла  $A^+$ , имеющего две  $sp$ -орбитали, доступные для связывания, и один неспаренный электрон:



В изолированном ионе  $A^+$  две  $sp$ -гибридные орбитали ( $A_1, A_2$ ) вырождены, при сближении с неподеленной электронной парой лиганда они расщепляются на орбиталь  $A_1^*$  с более высокой энергией и орбиталь  $A_2^*$  с более низкой энергией (знак \* указывает на энергетическое расщепление орбиталей). Интерпретация по теории кристаллического поля проста: неспаренный электрон иона  $A^+$  будет занимать орбиталь  $A_2^*$ , так как он испытывает наименьшее отталкивание лигандом. Переход  $A_2^* \rightarrow A_1^*$  энергетически соответствует величине  $10Dq$  (рис. 10.35).

По методу молекулярных орбиталей при приближении лиганда В орбиталь атома А, обращенная к В (орбиталь  $A_1$ ) будет комбинироваться с орбиталью лиганда В. Таким образом формируются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали:

$$\Psi = A_1 + B \quad \text{и} \quad \Psi^* = A_1 - B$$

Вторая орбиталь атома А ( $A_2$ ) в комбинации не участвует, и поэтому ее энергия не изменяется; таким образом, она будет несвязывающей орбиталью. Три электрона (два от В один от А)

распределяется следующим образом:  $\Psi^2(\Psi^0)^1(\Psi^*)^0$ . Наинизшим по энергии переходом будет  $\Psi^0 \rightarrow \Psi^*$ , и ему приписано значение  $10Dq$  (рис. 10.36, а).

Таким образом, результаты рассмотрения образования химической связи по обеим теориям качественно подобны. Энергия расщепления ( $10Dq$ ) пропорциональна степени взаимодействия между А и В. В чистой модели теории КП (которая не предполагает ковалентного связывания) энергия электронов лиганда В намного меньше, чем электрона атома А. В методе МО (при чисто ковалентном связывании) энергия орбиталей одинакова. С возрастанием электроотрицательности В энергия орбитали  $A_2$  понижается (из-за взаимодействия заряда  $A^+$  и пары электронов В). На рис. 10.36, б представлена энергетическая диаграмма образования ионной связи по методу МО; она объединяет подходы теории КП и метода МО.

В построении молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса, например  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , в отличие от рассмотренного выше примера  $BeH_2$  принимает участие большее число перекрывающихся орбиталей:  $3d, 4s, 4p$  для  $Co^{3+}$  и шесть  $sp^3$ -гибридных орбиталей с неподеленными парами электронов для лигандов  $NH_3$ . Кроме того, возрастает и число электронов в системе: шесть электронов  $Co^{3+}(d^6)$  и двенадцать электронов лигандов. На первый взгляд может показаться, что составление соответствующей комбинации девяти орбиталей лиганда — очень сложная задача, однако учет симметрии орбиталей существенно упрощает проблему. В разд. 4.2 было показано, что перекрываться могут только определенные атомные орбитали, давая положительные интегралы перекрывания с образованием связывающих молекулярных орбиталей. Изменение ориентации орбиталей или изменение типа их симметрии может привести к нулевому или отрицательному перекрыванию. Таким образом, при составлении комбинаций орбиталей необходимо рассмотреть возможности перекрывания. Строго это можно сделать с помощью теории групп [58—61], однако можно использовать и более наглядный метод.

Прежде чем перейти к комплексам переходных металлов, включающих  $d$ -орбитали, рассмотрим еще раз простую молекулу  $BeH_2$ , связи которой образованы по донорно-акцепторному

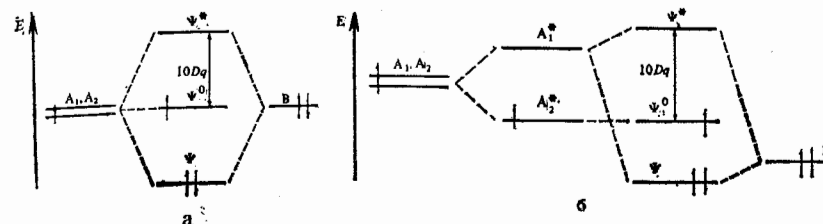


Рис. 10.36. Модель метода МО для чисто ковалентной связи центрального атома А и лиганда В (а) и для связи с большой степенью ионности (б)

механизму из  $Ve^{2+}$  и  $2H^-$ . Атом бериллия имеет две орбитали, доступные для связывания:  $2s$  (симметрия  $A_{1g}$ ) и  $2p_z$  (симметрия  $A_{2u}$ ). Поскольку образующиеся молекулярные орбитали являются линейными комбинациями атомных орбиталей металла и лиганда одной и той же симметрии, можно построить линейные комбинации орбиталей лиганда, отвечающие симметрии орбиталей металла. Групповая орбиталь лиганда  $a_{1g}$  может быть построена сложением  $1s$ -волновых функций атомов водорода:

$$\psi_{a_{1g}} = \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}$$

Эта групповая орбиталь имеет четную симметрию. Вторая групповая орбиталь будет нечетной:

$$\psi_{a_{2u}} = \psi_{H(1)} - \psi_{H(2)}$$

Соответствующие молекулярные орбитали можно записать так:

$$\sigma_g = \psi_{2s} + \psi_{a_{1g}}; \quad \sigma_u = \psi_{2p_z} + \psi_{a_{2u}}$$

Рассмотрим пять  $3d$ -орбиталей. Две из них,  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , направлены к орбиталям лигандов, поэтому перекрывание положительное. Три другие орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  направлены между лигандами, поэтому общее перекрывание орбиталей равно нулю (рис. 10.37). Заметим, что эти две группы  $d$ -орбиталей аналогичны в теории кристаллического поля орбиталям центрального атома, образующим  $\sigma$ -связи с лигандами ( $e_g$ -орбитали) и необразующим их ( $t_{2g}$ -орбитали).

На основании рис. 10.37, а групповые орбитали лигандов могут быть построены с учетом нормирующих множителей.

$$\Sigma_{x^2-y^2} = 1/2 (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \quad \text{и}$$

$$\Sigma_{z^2} = 1/2 \sqrt{3} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

где  $\Sigma$  и  $\sigma$  — волновые функции групповой и атомной орбиталей лиганда соответственно.

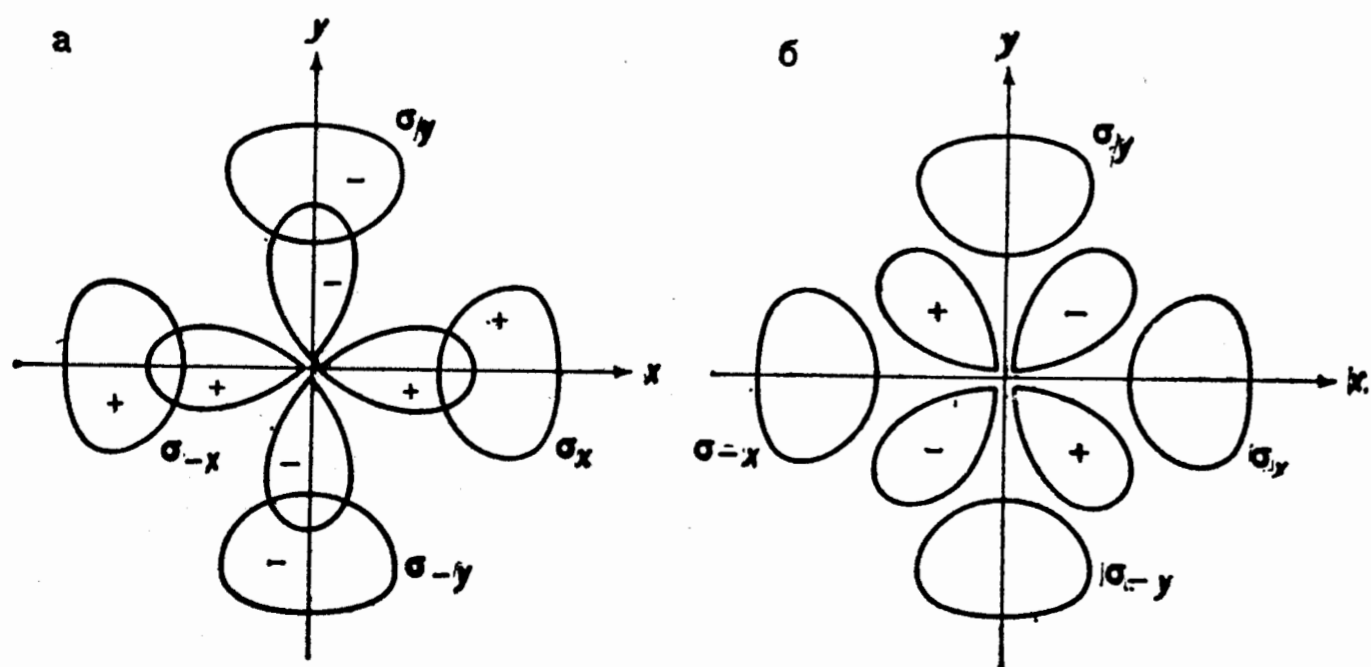


Рис. 10.37. Схема перекрывания  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (а) и  $d_{xy}$ -орбитали (б) в плоскости  $xy$  с орбиталями лигандов

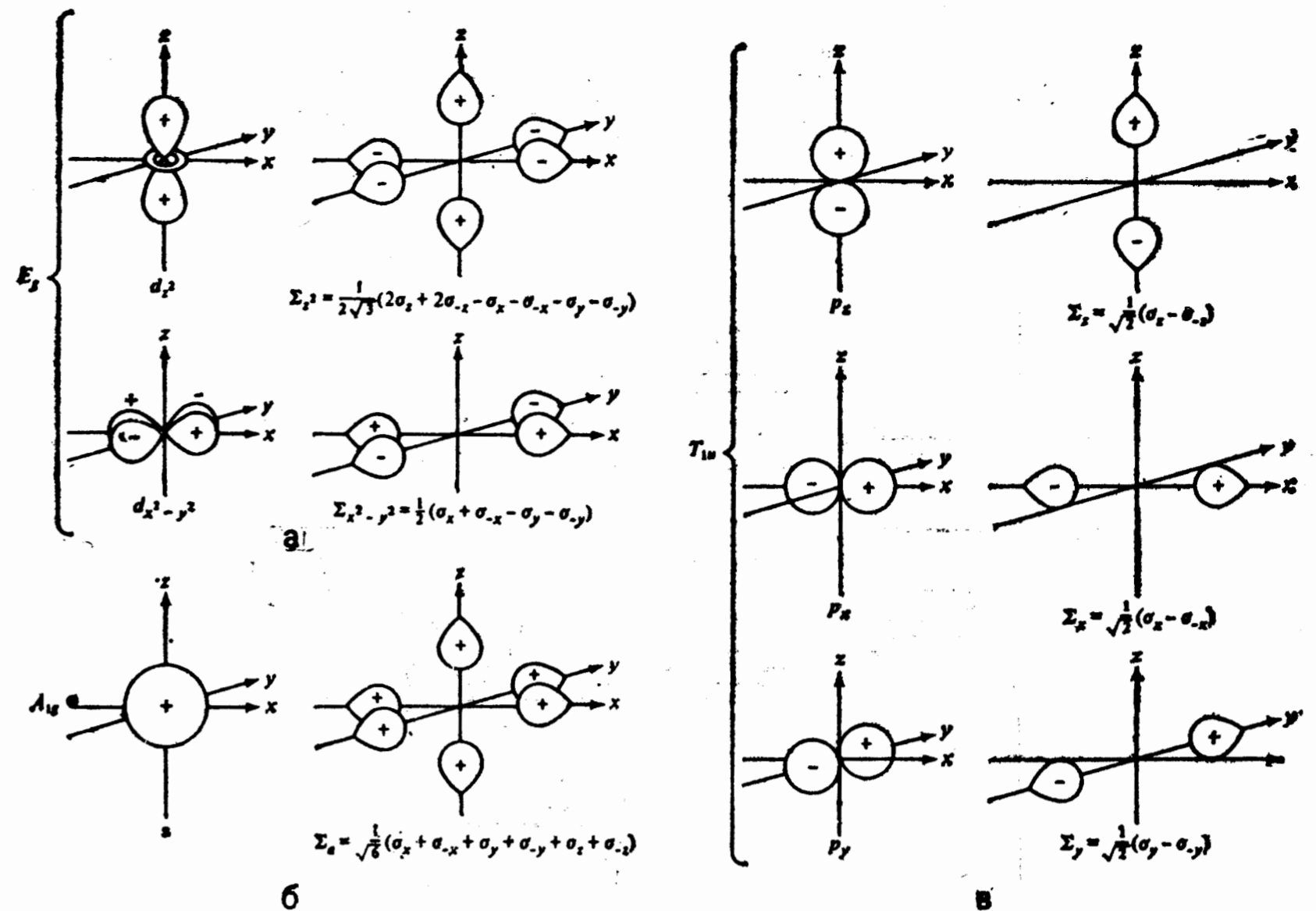


Рис. 10.38. Изображение одинаковых по симметрии атомных орбиталей металла и групповых орбиталей лигандов

Наглядное изображение  $e_g$ -орбиталей\* центрального атома и групповых орбиталей лигандов дано на рис. 10.38, а.

Орбитали  $t_{2g}$  металла, не образующие  $\sigma$ -связей с лигандами, считаются несвязывающими молекулярными орбиталями. Аналогично сопоставляются сферическая  $4s$ -орбиталь (симметрия  $A_{1g}$ ) и групповая орбиталь лигандов  $\Sigma_a$  (см. рис. 10.38, б), а также  $4p$ -орбитали центрального атома (симметрия  $T_{1u}$ ) и групповые орбитали лигандов  $\Sigma_z$ ,  $\Sigma_x$  и  $\Sigma_y$  (см. рис. 10.38, в).

Полная энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса типа  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  дана на рис. 10.39 (указание электронов опущено). Эта диаграмма содержит много приближений и дает лишь качественное представление о расположении уровней энергии. Конечно, взаимодействие  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей с орбиталями лиганда более сильное, чем у  $3d$ -орбиталей (последние более диффузны). Поэтому энергия  $a_{1g}$ - и  $t_{1u}$ -МО наименьшая, а энергия  $a_{1g}^*$ - и  $t_{1u}^*$ -МО — наибольшая, чем энергия  $e_g$ - и  $e_g^*$ -МО соответственно. Для сравнения в энергетическую диаграмму введены элементы теории кристаллического поля (расщепление  $d$ -подуровня и величина  $10 Dq$ ).

Учитывая принцип минимума энергии, введем в систему электроны; например, для комплекса  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  получим

\* Напомним, что симметрия и спектроскопическое состояние орбитали (например,  $d^1$ ) записываются прописными буквами ( $T_{2g}$ ), а электронная конфигурация — строчными буквами ( $t_{2g}^1$ ).

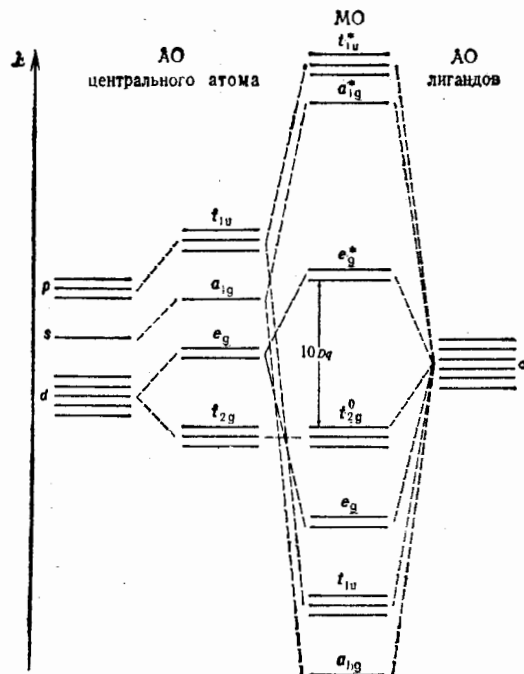


Рис. 10.39. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей (без  $\pi$ -связывания) для октаэдрического комплекса

следующую электронную формулу:  $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^2$ . Отметим, что данный комплекс диамагнитный и, следовательно, переход  $t_{2g} \rightarrow e_g^*$  высокоэнергетический. Если же различие в энергии невелико, как для  $(\text{CoF}_6)^{3-}$ , комплекс будет парамагнитным, и электроны распределяются так:  $t_{2g}^4 e_g^{*2}$ . Таким образом, как метод МО, так и теория кристаллического поля объясняют магнитные и спектральные свойства октаэдрических комплексов, предполагая существование двух наборов орбиталей, разделенных энергетическим порогом в  $10 Dq$ . Если эта энергия больше энергии спаривания, то будут образовываться низкоспиновые комплексы, а в противном случае — высокоспиновые комплексы.

#### 10.4. МОДЕЛЬ УГЛОВОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Энергетическая диаграмма, подобная представленной на рис. 10.39, не дает полного физического обоснования метода молекулярных орбиталей для комплексов. Существует много подходов к разрешению этой проблемы, причем все они не являются совершенными и включают много допущений.

Ниже рассмотрен один из подходов для описания связывания центральных атомов и лигандов комплексных соединений

в рамках метода МО, а именно модель углового перекрытия [62—64].

Взаимодействие двух атомных орбиталей, обладающих соответствующей положительному перекрытию симметрией, будет давать связывающую и разрыхляющую орбитали, энергии которых определяются степенью перекрытия и энергиями исходных орбиталей (см. рис. 4.29, б). Для орбиталей, не являющихся  $s$ -орбиталями, степень перекрытия (интеграл  $S_{ML}$ ) зависит главным образом от угла  $\theta$  между орбиталями (рис. 10.40)

$$S_{ML} = S_{\sigma} \cos \theta$$

Это выражение — основа модели углового перекрытия. Энергия взаимодействия между орбиталями  $E$  определяется выражением

$$E = \beta S_{ML}^2$$

где  $\beta$  — константа, обратно пропорциональная разности энергий исходных орбиталей.

Поскольку радиальные составляющие волновых функций постоянны для данного атома металла и набора лигандов, интеграл перекрытия зависит только от угла  $\theta$ . Эта зависимость для перекрытия двух  $p$ -орбиталей (см. рис. 10.40) выражается как  $\cos \theta$ .

Интегралы перекрытия орбиталей атомов  $d$ -элементов можно представить как функции положения лиганда в полярных координатах  $\theta$  и  $\phi$  следующим образом [62]:

$$\begin{aligned} d_{z^2} & \quad (1/2) (3 \cos^2 \theta - 1) S_{\sigma} \\ d_{x^2-y^2} & \quad \sqrt{3}/2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta S_{\sigma} \\ d_{xz} & \quad \sqrt{3}/2 \cos \phi \sin^2 \theta S_{\sigma} \\ d_{yz} & \quad \sqrt{3}/2 \sin \phi \sin^2 \theta S_{\sigma} \\ d_{xy} & \quad \sqrt{3}/2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta S_{\sigma} \end{aligned}$$

В этом случае выражение для энергии связывания орбиталей принимает вид

$$E = \beta S_{\sigma}^2 f(\theta, \phi) \quad (10.4)$$

где  $S_{\sigma}$  — интеграл перекрытия  $d_{z^2}$ -орбитали с лигандом вдоль оси  $z$  ( $\theta = 0$ ).

Использование выражения (10.4) и приведенных выше интегралов для атомов  $d$ -элементов можно проиллюстрировать рассмотрением двух  $e_g$ -орбиталей октаэдрического набора. Запись групповых орбиталей лиганда  $\Sigma_{x^2-y^2}$  и  $\Sigma_{z^2}$  была дана выше.

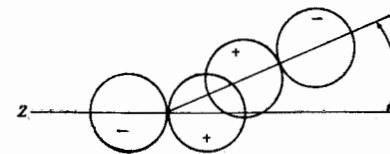


Рис. 10.40. Угол перекрытия  $\theta$   $p$ -орбиталей



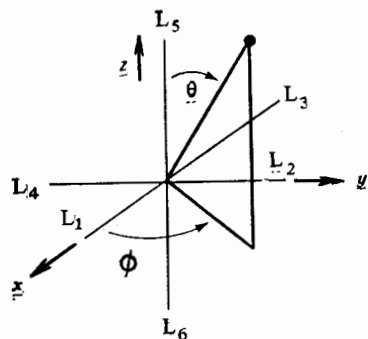


Рис. 10.41. Схема перехода от декартовой системы к полярным координатам в октаэдре

С помощью схемы, представленной на рис. 10.41, можно вычислить  $S_{ML}$  для групповой орбитали  $\Sigma_{x^2-y^2}$ ; при  $\theta = 90^\circ$  и  $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$  имеем

$$S_{ML} = 1/2 \cdot 4 \cdot \sqrt{3/2} S_{\sigma}$$

откуда энергия взаимодействия  $E = 3\beta S_{\sigma}^2$ . Энергия второй  $e_g$ -орбитали  $\Sigma_{z^2}$ , обладающей такой же симметрией, как и первая  $e_g$ -орбиталь, тоже равна  $3\beta S_{\sigma}^2$ . Таким образом, энергию дестабилизации системы электронами на  $e_g$ -орбиталях в октаэдрических комплексах можно выражать в единицах  $3\beta S_{\sigma}^2$ .

Сопоставление результатов модели углового перекрытия и теории кристаллического поля дано на рис. 10.42. Поскольку по определению  $10 Dq = 3\beta S_{\sigma}^2$ , получаем, что в октаэдрическом комплексе выигрыш в энергии от  $e_g^4$ -электронов (четырех электронов, принадлежавших лигандам) составляет  $12\beta S_{\sigma}^2$ . Эта энергия называется энергией стабилизации молекулярной орбиталью (энергия СМО). Добавление в систему первых трех электронов центрального атома ( $d^1-d^3$ ) не вызовет изменений в энергии СМО, поскольку они — несвязывающие. В высокоспиновой  $d^4$ -конфигурации четвертый электрон занимает  $e_g^*$ -уровень и энергия стабилизации уменьшается на  $3\beta S_{\sigma}^2$ , как и при действии слабого поля лигандов.

Значения энергий СМО в сравнении с энергией СКП приведены в табл. 10.16. Покажем, что энергия СМО учитывает влияние лигандов (в отличие от энергии СКП).

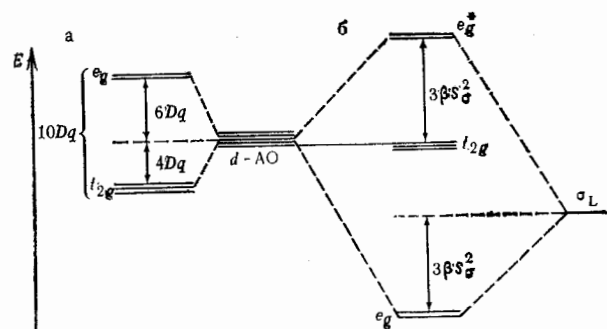


Рис. 10.42. Сопоставление энергетических уровней для октаэдрического комплекса в теории кристаллического поля (а) и модели углового перекрытия (б)

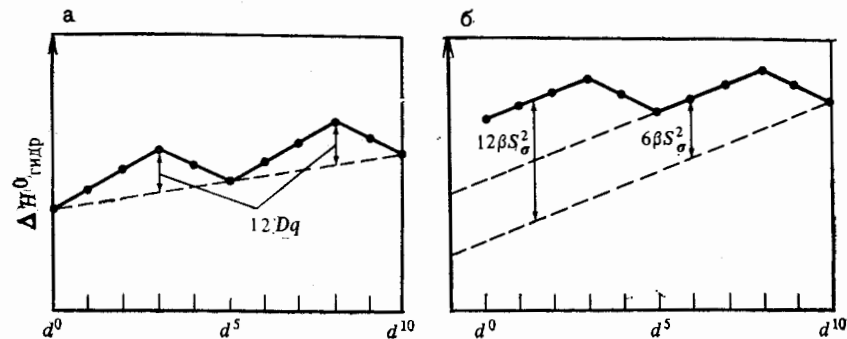


Рис. 10.43. Кривые изменения энтальпии гидратации катионов  $M^{2+}$  переходных элементов (а) в рамках теории кристаллического поля и в рамках модели углового перекрытия (б) [42]

В качестве доказательства влияния поля лигандов на рис. 10.16 дана кривая зависимости энергии решетки от степени заполнения  $d$ -орбиталей ( $Ca^{2+}-Zn^{2+}$ ). Подобная кривая для энтальпии гидратации ионов переходных элементов показана на рис. 10.43. Пунктирная линия на рис. 10.43а, отвечающая нулевой энергии СКП, проходит через  $d^0-d^5-d^{10}$  (слабое поле), т. е. через  $Ca^{2+}-Mn^{2+}-Zn^{2+}$ . Степень отклонения экспериментальных данных от теоретического значения прямо пропорциональна энергии СКП — разности фактической энтальпии и энтальпии, ожидаемой при отсутствии у металла  $d$ -электронов.

Сравним зависимость, данную на рис. 10.43б, с данными табл. 10.16. Нижняя пунктирная линия на этом рисунке представляет собой гипотетическую зависимость при отсутствии энергии СМО. Эта линия имеет наклон из-за уменьшения ионных

Таблица 10.16. Энергия стабилизации молекулярной орбиталью и кристаллическом поле для высоко- и низкоспиновых октаэдрических комплексов<sup>а</sup>

$d^n$	Энергия СМО (в единицах $\beta S_{\sigma}^2$ )		Энергия СКП (в единицах $Dq$ )		$d^n$	Энергия СМО (в единицах $\beta S_{\sigma}^2$ )		Энергия СКП (в единицах $Dq$ )	
	высоко-спиновое состояние	низкоспиновое состояние	высоко-спиновое состояние	низкоспиновое состояние		высоко-спиновое состояние	низкоспиновое состояние	высоко-спиновое состояние	низкоспиновое состояние
$d^0$	12	12	0	0	$d^6$	6	12	4	24
$d^1$	12	12	4	4	$d^7$	6	9	8	18
$d^2$	12	12	8	8	$d^8$	6	6	12	12
$d^3$	12	12	12	12	$d^9$	3	3	6	6
$d^4$	9	12	6	16	$d^{10}$	0	0	0	0
$d^5$	6	12	0	20					

<sup>а</sup> Энергия спаривания электронов  $P$  опущена.



Таблица 10.17. Значения  $S_{ML}^2$  (в единицах  $\beta S_{\sigma}^2$ ) для  $d$ -орбиталей центрального атома в комплексах разных геометрических форм

Геометрическая форма	Позиции лигандов (см. рис. 10.44)	$d$ -орбитали				
		$z^2$	$x^2-y^2$	$xz$	$xy$	$yz$
Октаэдрическая	1-4	$1/4$	$3/4$	0	0	0
	5-6	1	0	0	0	0
Линейная	5-6	1	0	0	0	0
	1-4	$1/4$	$3/4$	0	0	0
Плоскоквадратная	1-4	$1/4$	$3/4$	0	0	0
	5	1	0	0	0	0
Квадратно-пирамидальная	1-4	$1/4$	$3/4$	0	0	0
	5	1	0	0	0	0
Треугольная	1	$1/4$	$3/4$	0	0	0
	7-8	$1/4$	$3/16$	0	0	$9/16$
Тригонально-бипирамидальная	1	$1/4$	$3/4$	0	0	0
	5-6	1	0	0	0	0
Тетраэдрическая	7-8	$1/4$	$3/16$	0	0	$9/16$
	9-12	0	0	$1/3$	$1/3$	$1/3$
Кубическая	9-12	0	0	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	9-12	0	0	$1/3$	$1/3$	$1/3$

радиусов (для  $Ca^{2+}$  114 пм, для  $Zn^{2+}$  88 пм). Отметим, что графические кривые на рис. 10.43а и 10.43б идентичны, поскольку рассматриваются одни и те же экспериментальные данные, но они отличаются положением основной линии (в зависимости от используемого подхода).

В табл. 10.17 приведены значения  $S_{ML}^2$  для различных геометрических форм комплексов переходных элементов (рис. 10.44). Для определения общей энергии СМО необходимо сложить значения  $S_{ML}^2$  (в единицах  $\beta S_{\sigma}^2$ ) для всех положений лигандов. Например, для плоскоквадратного комплекса имеем:

$$E_{z^2} = \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right) \beta S_{\sigma}^2 = \beta S_{\sigma}^2$$

$$\text{и } E_{x^2-y^2} = \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4}\right) \beta S_{\sigma}^2 = 3\beta S_{\sigma}^2$$

Энергия дестабилизации при заполнении  $e_{z^2}$ - и  $e_{x^2-y^2}$ -МО составит  $\beta S_{\sigma}^2$  и  $3\beta S_{\sigma}^2$ . Аналогично, для энергий  $t_2$ - и  $e$ -уровней

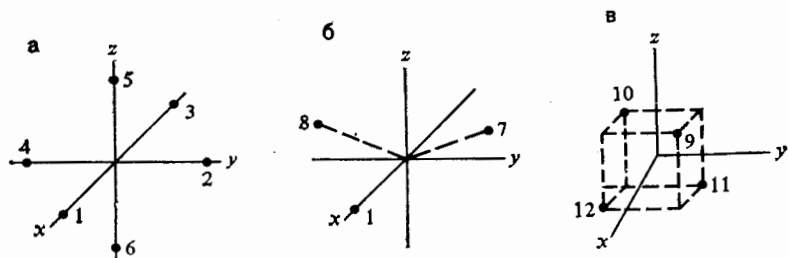


Рис. 10.44. Позиции лигандов в октаэдрическом (а), треугольном (б) и тетраэдрическом (в) комплексах

Рис. 10.45. Уровни энергии молекулярных орбиталей в комплексах с КЧ = 4 при различной координации лигандов:

а — тетраэдрической; б — плоскоквадратной; в — октаэдрической (две *цис*-позиции вакантны)

в тетраэдрическом комплексе получаем:

$$E_{xz} = E_{xy} = E_{yz} = 1,33\beta S_{\sigma}^2$$

$$\text{и } E_{x^2-y^2} = E_{z^2} = 0$$

Эти расчеты подтверждают правильность уравнения (10.2):

$$\left(\frac{4}{3}\right) \beta S_{\sigma}^2 (\text{тетр.}) : 3\beta S_{\sigma}^2 (\text{окт.}) = \frac{4}{9}$$

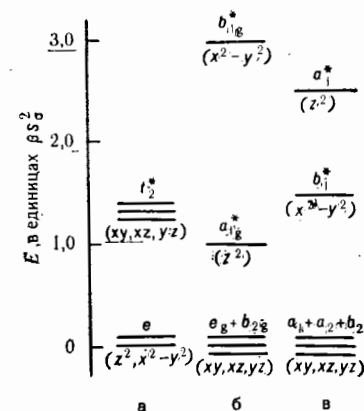
Таким образом, все возможности слабого поля в теории КП можно также предсказать с помощью варианта низкоэнергетической высокоспиновой модели углового перекрывания для тетраэдрических комплексов. Уровни энергий тетраэдрических и плоскоквадратных комплексов показаны на рис. 10.45. С позиций теории КП плоскоквадратному расположению лигандов соответствуют четыре относительно устойчивые орбитали и одна очень неустойчивая орбиталь. Следовательно, низкоспиновая конфигурация  $d^8$  является хорошей тому иллюстрацией.

Из рис. 10.45 следует, что комплексы с октаэдрической формой, где две *цис*-позиции вакантны, редкие. Энергия связи при таком расположении лигандов меньше, чем в тетраэдрических и плоскоквадратных комплексах, кроме того, для этой геометрической формы характерны некоторые стерические затруднения.

В заключение следует отметить, что модель углового перекрывания позволяет непосредственно определять энергию перекрывания орбиталей металла и лиганда и оценивать влияние заполнения орбиталей центрального атома на энергию СМО.

Как уже отмечалось выше, метод молекулярных орбиталей и теория кристаллического поля объясняют магнитные и спектральные свойства октаэдрических комплексов с помощью предположения о существовании двух наборов орбиталей, энергетически разделенных на величину  $10 Dq$ , или  $3\beta S_{\sigma}^2$  (рис. 10.42). Если энергия, необходимая для спаривания электронов, больше этой энергии, то образуются высокоспиновые комплексы, а в противном случае — низкоспиновые комплексы. Спектры поглощения комплексов в видимой области приписываются электронным переходам типа  $t_{2g} \rightarrow e_g$ . Качественные результаты теории КП и метода МО очень близки, хотя их фундаментальные допущения — чисто электростатическое возмущение и комбинация орбиталей представляются существенно различными.

Теория КП более доступна для понимания и применения, однако ее физическая реальность не выдерживает критики, ибо модель точечных зарядов адекватно не представляет центральный атом и лиганды в комплексе. Метод МО, наоборот, более близок к физической действительности, но при его использовании теряется наглядность и простота [65]. Вычисление интегралов перекрывания в методе МО при отсутствии точных волновых функций весьма затруднительно. Поэтому на практике применяют различные упрощения, одно



из которых — это рассмотренная выше модель углового перекрытия. И все же для многих целей даже качественное описание систем по методу МО является адекватным, и поэтому его следует использовать, не уделяя слишком большого внимания вычислительным проблемам [66, 67].

Несмотря на различия в основных допущениях, теория КП и метод МО описывают образование связей в комплексах, исходя из взаимодействия между центральным атомом и лигандами, и чем больше это взаимодействие, тем выше величины  $10 Dq$ . Поскольку шесть лигандов всегда представляют двенадцать электронов для заполнения  $a_{1g}$ -,  $t_{1u}$ - и  $e_g$ -орбиталей,  $d$ -электроны будут занимать  $t_{2g}$  и  $e_g$ -уровни, тем самым влияя на величину  $10 Dq$ . Для лигандов, образующих прочные связи, уровни  $a_{1g}$ -,  $t_{1u}$ - и  $e_g$ -орбиталей будут расположены более высоко, а разрыхляющие орбитали  $e_g$ -,  $t_{1u}$ - и  $a_{1g}$ -более высоко. При удалении лигандов от центрального атома перекрытие орбиталей уменьшается, связь ослабляется и орбитали располагаются ближе к своему «центру тяжести». В пределе для полностью удаленных лигандов получают пятикратно вырожденные  $d$ -орбитали.

Метод ВС в своей классической форме рассматривает только формирование  $d^2sp^3$ -гибридных орбиталей атома металла. Отметим, что  $a_{1g}$ -,  $t_{1u}$ - и  $e_g$ -МО образуются из одной  $4s$ -, трех  $4p$ - и двух  $3d$ -орбиталей металла (см. рис. 10.39). Как правило, при описании комплексных соединений по методу ВС не рассматриваются возбужденные состояния.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей объединяет метод валентных связей и теорию кристаллического поля, включая их в себя как частные случаи [12, 68].

### 10.5. ОБРАЗОВАНИЕ $\pi$ -СВЯЗЕЙ ПО МЕТОДУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Понятие о  $\pi$ -связывании в методе ВС применяется для объяснения устойчивости определенных комплексов (разд. 10.1). Модель углового перекрытия определенных комплексов (разд. 10.1). Модель углового перекрытия определенных комплексов (разд. 10.1). Модель углового перекрытия определенных комплексов (разд. 10.1). Модель углового перекрытия определенных комплексов (разд. 10.1). Модель углового перекрытия определенных комплексов (разд. 10.1).

В образовании  $\pi$ -связей могут участвовать три типа орбиталей лигандов:  $p$ -орбиталь, перпендикулярная оси  $\sigma$ -связи,  $d$ -орбиталь и  $\pi^*$ -орбиталь, лежащие в одной плоскости с  $d$ -орбиталью центрального атома М (рис. 10.46). Поскольку атом металла уже использовал свои  $t_{1u}(4p)$ -орбитали, направленные к орбитальям лиганда, для образования сильных  $\sigma$ -связей, то он может предоставить свои  $t_{2g}(3d)$ -орбитали, направленные между

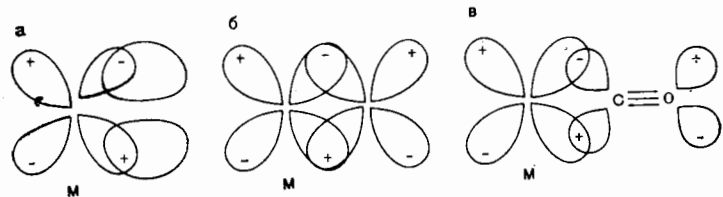
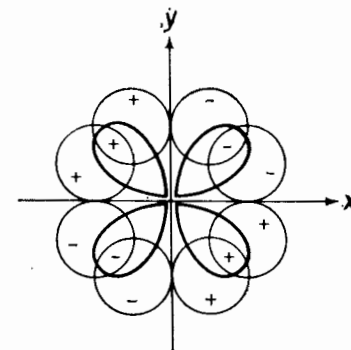


Рис. 10.46. Схема образования  $\pi$ -связей между  $d$ -орбиталью центрального атома (М) и  $p$ -орбиталью (а),  $d$ -орбиталью (б) и  $\pi^*$ -молекулярной орбиталью (в) лиганда

Рис. 10.47. Схема перекрытия  $t_{2g}(d_{xy})$ -орбитали центрального атома с  $t_{2g}(p)$ -групповыми орбитальями лигандов в плоскости  $xy$ . Два других аналогичных набора перекрывающихся орбиталей находятся в плоскостях  $xz$  и  $yz$



орбитальми лиганда, для формирования  $\pi$ -связей с групповыми орбитальми лигандов, имеющими соответствующую симметрию  $T_{2g}$  (рис. 10.47). При образовании трижды вырожденных групповых орбиталей  $t_{2g}$  из двенадцати соответствующих атомных орбиталей (например,  $p_x$  и  $p_y$  каждого лиганда) получают также еще три набора групповых орбиталей:  $t_{1u}$ -,  $t_{2u}$ -,  $t_{1g}$ - [58—60]. Групповые орбитали  $t_{1u}$  имеют подходящую симметрию, чтобы перекрываться с  $t_{1u}$ -орбитальми центрального атома, но последние уже использованы для образования  $\sigma$ -связей. Групповые орбитали  $t_{2u}$  и  $t_{1g}$  должны оставаться несвязывающими из-за отсутствия эквивалентных им орбиталей у атома комплексообразователя. Таким образом, для образования  $\pi$ -связей остаются орбитали  $T_{2g}$ -симметрии.

Рассмотрим простейший вариант  $\pi$ -связывания в октаэдрическом комплексе, таком, как  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Для этого комплекса  $\sigma$ -МО подобны изображенным на рис. 10.39;  $t_{2g}$ -орбитали кобальта могут взаимодействовать с  $t_{2g}(2p)$ -групповыми орбитальми фтора. Электроотрицательность фтора больше, чем кобальта,  $2p$ -орбитали атома фтора расположены на энергетической диаграмме ниже, чем  $3d$ -орбитали  $\text{Co}^{3+}$ . Поэтому  $\pi$ -связывающая орбиталь будет в большей степени иметь характер орбитали фтора, а  $\pi^*$ -орбиталь — орбитали кобальта. Диаграмма энергетических уровней для  $\pi$ -системы в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  показана на рис. 10.48. Электроны вначале заполняют  $\pi$ -МО, а затем  $\pi^*$ -МО. Поскольку на орбитали  $e_g$ -уровня  $\pi$ -взаимодействие не влияет, энергия  $10Dq$  уменьшается. По-видимому, этим можно объяснить положение фторид-иона (и других галогенид-ионов) в спектроскопическом ряду (лиганды слабого поля). Отметим также, что выигрыш в энергии связи незначителен, поскольку заполняются и  $t_{2g}$ -, и  $t_{2g}^*$ -орбитали (но последние — не полностью).

Интересен механизм  $\pi$ -связывания центрального атома с лигандами типа  $\text{PR}_3$  и  $\text{R}_2\text{S}$ . В этих молекулах атом фосфора или серы после образования  $\sigma$ -связи сохраняет вакантными  $3d$ -орбитали, которые могут принимать электронную плотность от атома металла при  $\pi$ -связывании. Эти орбитали по сравнению с  $3d$ -орбитальми катиона металла располагаются на более высоком энергетическом уровне; диаграмма энергетических уровней для комплексов с этими лигандами показана на рис. 10.49.

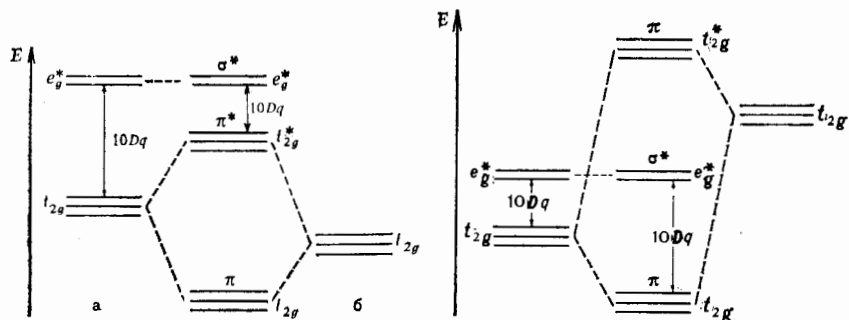


Рис. 10.48. Энергетическая диаграмма  $\pi$ -системы в комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ :  
 а — несвязывающие МО  $\sigma$ -системы; б —  $t_{2g}$  ( $2p$ )-групповые орбитали лигандов, перпендикулярные  $\sigma$ -связям

Рис. 10.49. Энергетическая диаграмма  $\pi$ -системы для лигандов-акцепторов типа  $\text{PR}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$  или  $\text{CO}$

Хотя энергия  $t_{2g}$ -уровня понижена, а  $t_{2g}^*$ -уровня повышена почти так же, как у предыдущего комплекса, тот факт, что  $t_{2g}$ -орбитали лиганда незаполненные, позволяет  $t_{2g}^*$ -орбитали подняться на более высокий энергетический уровень без затраты энергии, в то время как связывающие  $t_{2g}$ -орбитали стабилизируются. Таким образом, при  $\pi$ -связывании по этому типу комплекс может стабилизироваться в результате увеличения энергии связи. Кроме того, поскольку образующаяся  $\pi(t_{2g})$ -орбиталь делокализована и на центральном атоме, и на лиганде (в противоположность локализованным  $t_{2g}$ -орбитали металла, на которых были бы электроны в отсутствие  $\pi$ -связывания), электронная плотность смещается от атома металла к лиганду. В комплексе, содержащем металл в высокой степени окисления, физически такое смещение маловероятно, поскольку атом металла уже несет положительный заряд. С другой стороны, при низкой степени окисления центрального атома электронная плотность, которая стремится сконцентрироваться при образовании  $\sigma$ -системы, может рассеиваться при дополнительном формировании  $\pi$ -системы. В этом проявляется синергический эффект  $\sigma$ - и  $\pi$ -систем. Чем больше электронная плотность, которую  $\pi$ -система может переносить от атома металла к лиганду, тем больше и электронная плотность, которую металл может акцептировать при образовании  $\sigma$ -связей. В свою очередь, чем больше электронная плотность смещается  $\sigma$ -связями от лиганда к металлу, тем легче лиганд может акцептировать электронную плотность через формирование  $\pi$ -системы. Кроме того, каждая система до определенной степени может увеличивать возможности связывания другой.

Концепция  $\pi$ -связывания с помощью лигандов типа  $\text{PR}_3$  и  $\text{R}_2\text{S}$  позволяет объяснить большую силу поля этих лигандов,

трактовка которого отсутствует в теории кристаллического поля. В конце спектрохимического ряда, помимо  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{CO}$ , стоят также лиганды с донорным атомом фосфора. В отличие от процесса формирования только  $\sigma$ -системы образования  $\pi$ -связей этими лигандами приводит к повышению энергии расщепления (рис. 10.49). В результате энергия связывающего  $t_{2g}$ -уровня понижается, причем настолько значительно, что образуются бесцветные комплексы, например, карбонильные, вследствие сдвига максимума поглощения полностью из видимой в УФ-область.

Образование связей лигандами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  объяснить труднее. Подобно фторид-иону, они имеют заполненные  $p$ -орбитали, но в отличие от него у них есть вакантные  $d$ -орбитали. В настоящее время не существует априорного метода определения, какой набор  $t_{2g}$ -групповых орбиталей (заполненных  $p$  или свободных  $d$ ) сильнее взаимодействует с  $t_{2g}$ -орбитали металла. Экспериментально установлено, что галогенид-ионы создают слабое поле, следовательно,  $p$ -орбитальное взаимодействие сильнее  $d$ -орбитального. С другой стороны, поскольку хлорид-ион оказывает очень слабое *транс*-влияние (см. разд. 11.10), в таких комплексах, как  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , пренебрегать минимальным  $d_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействием нельзя.

Наконец, существует возможность того, что  $d$ -орбитали центрального атома вакантны, а лиганды имеют заполненные орбитали, способные предоставлять электроны с образованием  $\pi$ -связей. Такой механизм, по-видимому, не часто реализуется в большинстве комплексов, поскольку электронная плотность у атома металла обычно равна или превышает оптимальную электронную плотность системы  $\sigma$ -связей. Только в комплексах, в которых центральные атомы имеют высокие степени окисления, можно было бы ожидать этот тип связывания (металл — акцептор, лиганд —  $\pi$ -донор). Фторидные комплексы, в которых металл находится в очень высокой степени окисления, например  $[\text{MnF}_6]^-$  и  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ , возможно, должны обладать некоторой долей  $\pi$ -связывания этого типа, хотя экспериментальных доказательств не существует. С другой стороны, оксо-анионы переходных элементов в высоких степенях окисления, например  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{FeO}_4^{2-}$ , по-видимому, содержат заметную долю  $\pi$ -связывания лиганд  $\rightarrow$  металл [60].

Одним из наиболее широко используемых экспериментальных методов оценки степени  $\pi$ -связывания является изучение инфракрасных спектров. Известно, что по частотам поглощения  $\text{C}=\text{O}$ -связей в ИК-области можно различить мостиковые и концевые карбонильные группы. Частота (или, точнее, силовая постоянная  $k$ ) является мерой сопротивления связи смещению атомов и, следовательно, мерой прочности связи. Поскольку тройные связи прочнее двойных, поглощение групп с тройными связями в ИК-области происходит при более высокой частоте.

ИК-спектроскопия может также быть использована для качественной оценки прочности связи. Например, из данных о максимумах полос поглоще-

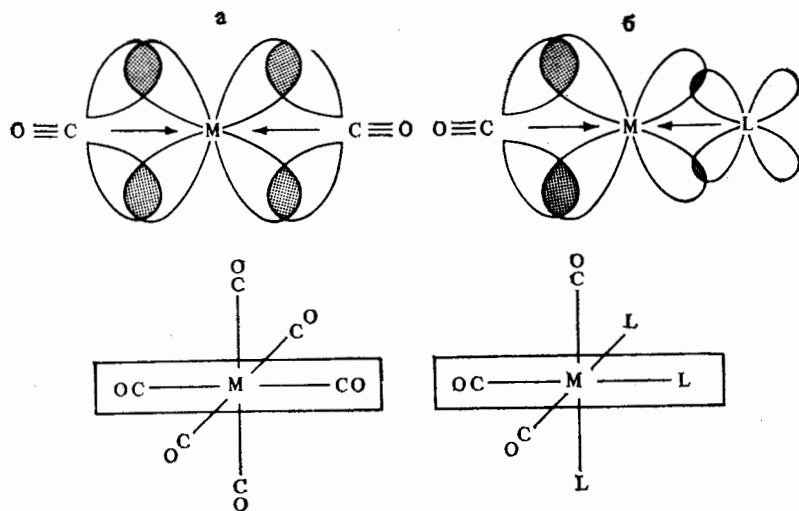
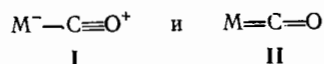


Рис. 10.50. Схема образования эквивалентных  $\pi$ -связей с одинаковыми лигандами (а) и неэквивалентных  $\pi$ -связей с разными лигандами (б)

ния ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах некоторых карбонильных комплексов:

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	2060
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790

можно сделать вывод, что энергия связи С—О уменьшается по ряду  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ > [\text{Cr}(\text{CO})_6] > [\text{V}(\text{CO})_6]^-$  и  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] > [\text{Co}(\text{CO})_4]^- > [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ . Эти качественные результаты согласуются с рассмотренной выше теорией  $\pi$ -связывания: чем больше заряд на центральном атоме, тем труднее атом металла может возвращать электроны на  $\pi^*$ -орбитали лигандов. Следует однако иметь в виду, что наблюдаемые максимумы полос поглощения относятся к связи С—О, и поэтому приведенные данные не являются прямой оценкой связей М—С. Тем не менее можно сделать вывод, что чем больше  $\pi$ -связывание М—С, тем меньше  $\pi$ -связывание С—О. В методе МО это можно объяснить как конкуренцию между атомами металла и кислорода за соответствующие орбитали углерода, а в методе ВС — как резонанс двух канонических форм:

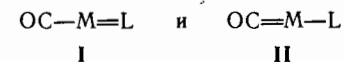


В канонической форме I электронная плотность смещена к атому металла (как результат  $\sigma$ -связи), и потому эта форма предпочтительна для комплексов типа  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ ; в результате связь С—О усилена (имеет большую кратность). Каноническая форма II благоприятна для анионных комплексов; в ней не накапливается избыточный отрицательный заряд на центральном атоме благодаря передаче его обратно к лигандам через  $\pi$ -систему.

Подобным образом проявляется конкуренция за  $\pi$ -электроны. Рассмотрим две октаэдрические молекулы  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  и  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}_3]$ , показанные на рис. 10.50. В связях ОС—М—СО оба лиганда СО одинаково конкурируют за электронную плотность атома металла, и поэтому  $\pi$ -связи эквивалентны. Лиганд L во втором комплексе — слабый  $\pi$ -связывающий лиганд (или в предельном случае только  $\sigma$ -связывающий лиганд) и не может успешно конкури-

ровать с  $\pi$ -связывающим лигандом СО в связях ОС—М—L. Следовательно, электронная плотность будет стремиться перемещаться от атома металла к лиганду СО, в результате образуется очень прочная  $\pi$ -связь М—СО и очень слабая  $\pi$ -связь с лигандом L (или вообще не образуется).

В рамках метода ВС резонансными формами будут:



Если L=CO, канонические формы I и II будут давать равный вклад в гибридную волновую функцию и каждому лиганду будет соответствовать половина  $\pi$ -связи. Если L — более слабый  $\pi$ -связывающий лиганд, чем СО, каноническая форма II дает больший вклад в гибридную волновую функцию и  $\pi$ -связь металла с СО будет более прочной. В обратном случае, т. е. при образовании сильной  $\pi$ -связи с L каноническая форма I давала бы больший вклад в гибридную волновую функцию, чем каноническая форма II.

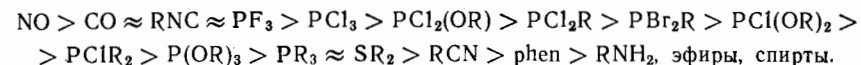
Ниже приведены максимумы полос поглощения ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах некоторых карбонильных комплексов молибдена [69]:

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1989, 2041	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$	1835, 1949
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPhCl}_2)_3]$	1943, 2016	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$	1746, 1888
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPH}_2\text{Cl})_3]$	1885, 1977	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]^a$	1723, 1883

<sup>a</sup> dien — тридентатный лиганд ( $\text{L}_3$ ).

Уменьшение значений  $\bar{\nu}$  в ИК-спектрах отвечает ослаблению  $\pi$ -связей С—О и усилению  $\pi$ -связей С—Мо. Это свидетельствует о том, что лиганд СО становится значительно более конкурентоспособным при переходе от трихлорида фосфора к диэтилентриамину (dien). Для фосфорсодержащих лигандов  $\pi$ -акцепторная способность усиливается при замещении хлора на менее электроотрицательные фенильные группы, при этом атом фосфора проявляет меньшую способность принимать отрицательный заряд. Пиридин и диэтилентриамин, таким образом, подобно аммиаку, должны быть только  $\sigma$ -лигандами.

ИК-спектры позволяют давать качественную интерпретацию  $\pi$ -связывания. Чтобы получить количественные данные, необходимо оценить силовые постоянные, например, методом силового поля [70—72]. В результате можно установить ряд  $\pi$ -акцепторных лигандов:



В этот ряд можно было бы включить еще мышьяк- и сурьмусодержащие лиганды, поставив их после соответствующих фосфорсодержащих лигандов. Из лигандов с заместителями R лучшую  $\pi$ -акцепторную способность проявляют фенилзамещенные соединения.

В работе [73] лигандам дана условная количественная оценка их относительной способности к  $\sigma$ - и  $\pi$ -связыванию донор(—)/акцептор(+):

	$\sigma$	$\pi$
Трифторид фосфора	—0,09	+0,79
Монооксид углерода	—0,06	+0,74
Трихлорид фосфора	—0,09	+0,71
Триметилфосфит	—0,36	+0,58
Трибутилфосфин	—0,48	+0,48
Циклогексиламин	0	0

Так, трифторид фосфора должен быть таким же эффективным (+0,79) или несколько лучшим  $\pi$ -акцептором, чем монооксид углерода (+0,74), но они не являются  $\sigma$ -донорами; трибутилфосфин — это эффективный  $\sigma$ -донор (—0,48), но сравнительно слабый  $\pi$ -акцептор (+0,48). Циклогексиламину были приписаны условные нулевые значения.

Таблица 10.18. Параметры в выражении (10.5) [74]

А. Значения параметра  $k_d$  (в Н/м)

Орбиталь	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
3d	1372	1387	1444	1498	1554	1610
4d	—	1389	—	1505	—	1636 ?
5d	1353	1381	1445	1498	—	1613

Б. Значения параметра  $e_\theta$  (в Н/м)

Лиганд	Октаэдрическое строение комплекса		Тетраэдрическое строение комплекса	Лиганд	Октаэдрическое строение комплекса		Тетраэдрическое строение комплекса
	$e_{91}$	$e_{180}$			$e_{109,5}$	$e_{91}$	
CO	33,5	126,1	37,3	PF <sub>3</sub>	33,2	141,6	16,0
NO	42	160	65	PCl <sub>3</sub>	30,6	109,3	35,3
N <sub>2</sub>	14,0	52,0	45	PPh <sub>3</sub>	-21	39	-31,7
Cl	143	106	145	P(OMe) <sub>3</sub>	-15,2	29,8	-11,2
Br	134	101	141	en	-60	-54	—
I	112	104	125	py	-29	-43	—
H	75	129	—	Et <sub>2</sub> O	-38	-5	—
CH <sub>3</sub>	71	92	71				

С помощью другого метода анализа [74] с большой точностью (96—98 %) воспроизведены экспериментальные частоты \* валентных колебаний карбонильной группы. Для карбонильной группы силовая постоянная валентных колебаний  $k_{CO}$  определяется выражением

$$k_{CO} = k_d + n_\theta e_\theta + e_c \quad (10.5)$$

где  $k_d$  — силовая постоянная валентных колебаний изолированного монокарбонила  $M-C\equiv O$ , имеющего определенное число электронов ( $d$ ) на  $(n-1)$   $d$ -орбитали металла;  $n_\theta$  и  $e_\theta$  — число и константа влияния других лигандов с валентными углами  $\theta$ , а  $e_c$  — поправка, учитывающая влияние заряда комплекса, равная +197 Н/м (прибавляется для катионных комплексов или вычитается для анионных). Значения  $k_d$  и  $e_\theta$  приведены в табл. 10.18.

Покажем пример расчета  $k_d$  по выражению (10.5) для комплекса  $[V(CO)_6]^-$ . Это октаэдрический комплекс с  $\theta = 90^\circ$  (цис-лиганды) и  $180^\circ$  (транс-лиганды); поэтому:

$$k_{CO} = k_d + 4e_{цис} + e_{транс} + e_c = \\ = 1387 + 4(33,5) + 1(126,1) + 197(-1) = 1450,1 \text{ Н/м}$$

Детали таких вычислений менее важны, чем общие выводы, а именно: а) частоты колебаний комплексов с разными зарядами изменяются пропорционально изменению силовых постоянных, б) такие лиганды, как NO, CS и PF<sub>3</sub>, сильно воздействуют на силовую постоянную карбонильной группы и, следовательно, на частоту ее валентных колебаний, в) это сильное воздействие оказывают лиганды только в транс-положениях в октаэдрических комплексах. Соотношение между значениями  $e_\theta$  для положений цис- и транс- у сильно

\* О переводе силовых постоянных в частоты валентных колебаний см. [70—72, 74].

$\pi$ -связывающих лигандов (CO, CS, NO, PF<sub>3</sub>) в среднем равно 1:4. Константы  $e_\theta$  для тетраэдрических комплексов значительно меньше констант для транс-лигандов в октаэдрических комплексах.

Доказательство существования  $\pi$ -связывания может быть получено также с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Известно, что спин электрона квантуется как  $m_s = \pm 1/2$ . Подобным образом, элементарные частицы, входящие в состав ядра, имеют квантованные спины, так что ядро может обладать суммарным магнитным моментом. Константа  $J_{A-B}$  характеризует меру взаимодействия магнитных моментов ядер А и В через электроны образующие связь. Соотношение между константой  $J_{A-B}$  и кратностью связи А—В может быть представлено следующим образом [57, 75]. Если электрон находится в области ядра А, его спин может взаимодействовать со спином этого ядра. Взаимодействие этого электрона также и с ядром В вызывает взаимодействие ядер А и В, значение константы которого будет пропорционально связывающей электронной плотности для каждого ядра. При оценке константы этого взаимодействия следует учитывать три фактора: а) гибридизацию орбиталей соответствующих атомов, так как только  $s$ -электроны имеют определенную электронную плотность вблизи ядра, б) заряды на атомах А и (или) В, поскольку положительные заряды притягивают электроны и увеличивают взаимодействие, а отрицательные заряды уменьшают его и в) прочность ковалентной связи между А и В (при чисто ионной связи не может быть никакого обмена электронами). Ввиду этого интерпретация спектров ЯМР затруднена. Если факторы б) и в) относительно постоянны, константы  $J_{A-B}$  могут дать информацию о гибридизации, т. е. о  $s$ -характере участвующих в связывании орбиталей [76, 77], а если гибридизация постоянна, то можно оценить частичные заряды на атомах [78, 79].

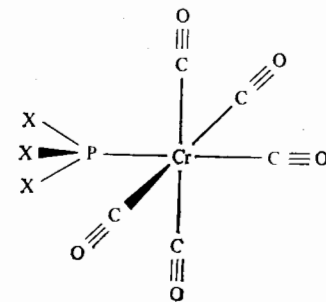
Ниже приведены константы взаимодействия  $J_{A-B}$  между ядрами W<sup>0</sup>, Pt<sup>II</sup> и Rh<sup>III</sup> и ядром <sup>31</sup>P лигандов PBU<sub>3</sub> и PET<sub>3</sub> (образование сильных  $\pi$ -связей показано стрелками) [80—82]:

M	R	$R_3P \downarrow \uparrow M - Cl$	$R_3P \downarrow \uparrow \uparrow M - PR_3$	$R_3P \downarrow \uparrow \uparrow M - CO$
W <sup>0</sup>	Bu	—	265	225
Pt <sup>II</sup>	Et	3520	2400	—
Rh <sup>III</sup>	Bu	114	84	—

В целом, константа  $J_{A-B}$  больше для тех комплексов, в которых  $\pi$ -связывание  $P-M$  ожидается более прочным. Поскольку строение этих комплексов, по-видимому, существенно не отличается от идеального (при гибридизации  $dsp^2$  для атомных орбиталей Pt<sup>II</sup> и  $d^2sp^3$  для W<sup>0</sup>, Rh<sup>III</sup>), различия во взаимодействии обусловлены более прочным связыванием, если фосфорсодержащий лиганд находится в транс-положении по отношению к лиганду без  $\pi$ -связывания.

Еще одной основой для  $\sigma$ -донорно- $\pi$ -акцепторной интерпретации связи металл—лиганд являются данные метода электронной спектроскопии для химического анализа [83]. В большой серии комплексов Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir и Pt энергия связи металл—лиганд уменьшается при введении только  $\sigma$ -лигандов, но увеличивается при наличии  $\pi$ -акцепторных лигандов, например:  $CS (+0,2 \text{ эВ}) < N_2 < CO < RN_2^+ < NO^+ (1,8 \text{ эВ})$ . Доказано, что при наличии нескольких  $\pi$ -акцепторов возникает конкуренция за  $d$ -орбитали металла. Все это согласуется с моделью, в которой лиганды увеличивают электронную плотность на атоме металла при образовании  $\sigma$ -связей и снижают ее при образовании  $\pi$ -связей.

Рис. 10.51. Строение карбонилфосфиновых (X = Ph) и карбонилфосфитных (X = OPh) комплексов хрома





Наиболее убедительное доказательство наличия или отсутствия в комплексах  $\pi$ -связей дают результаты кристаллографического определения их длины. Сильное  $\pi$ -связывание в карбонилах должно приводить к уменьшению длины связи  $M-C$  и увеличению длины связи  $C-O$  (см. выше). Однако эксперимент показывает, что длина связи  $C-O$  нечувствительна к порядку связи и различие между связями тройной (113 пм) и двойной ( $\sim 120$  пм) мало. Различия в длинах связи металл — углерод больше, однако трудно определить ковалентный радиус металла для связи без  $\pi$ -составляющей.

Наилучшее доказательство существования  $\pi$ -связывания и *транс*-конкуренции за  $d$ -орбитали металла дает определение длины связей (пм) в фосфиновых и фосфитных комплексах хрома (рис. 10.51) [84, 85]:

	[CrPPh <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> ]	[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> }(CO) <sub>5</sub> ]	<i>транс</i> -[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> ]
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—C ( <i>транс</i> к P)	184,4	186,1	—
Cr—C ( <i>транс</i> к CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>транс</i> к P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>транс</i> к CO)	114,7	113,1	114,0

Лиганд трифенилфосфит на основании данных ИК-спектров считается лучшим  $\pi$ -акцептором, чем трифенилфосфин. Приведенные значения длин связей в комплексах хрома подтверждают этот вывод. Связь Cr—P короче в фосфитном комплексе, поскольку фосфит более способен конкурировать с карбонильной группой за электронную плотность в  $\pi$ -связи; точно так же, связь Cr—C (*транс* к P) длиннее, а связь C—O (*транс* к P) короче в фосфитном комплексе. Конкурирующие друг с другом лиганды CO должны быть менее склонны к  $\pi$ -связыванию, чем в случаях их конкуренции с менее эффективным фосфорсодержащим лигандом. Поэтому связи C—O длиннее, а связи Cr—C короче для тех карбонильных групп, которые находятся в *транс*-положении к фосфору, а не в *транс*-положении относительно другой молекулы CO. Если в комплексе имеется два фосфитных лиганда, то они в большей степени конкурируют друг с другом, чем с карбонилем, поэтому связи Cr—P в таких комплексах укорочены.

## 10.6. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Все энергетические диаграммы, рассмотренные до сих пор, были по существу одноэлектронными, даже если в системе было несколько  $d$ -электронов. Пренебрежение электрон-электронным взаимодействием допустимо при качественном обсуждении, однако количественная интерпретация спектров требует более точного приближения.

Рассмотрим центральный атом с конфигурацией  $d^1$ . При отсутствии внешнего силового поля лигандов пять  $d$ -орбиталей вырождены и основное состояние частиц с конфигурацией  $d^1$  записывается термом  ${}^2D$ . Единственный электрон может равновероятно занять любую из пяти  $d$ -орбиталей. Под воздействием октаэдрического поля лигандов (чисто электростатического в теории кристаллического поля) или в результате более сложного взаимодействия с октаэдрическими групповыми орбиталями лиганда вырожденные  $d$ -орбитали расщепляются на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ - (или  $e_g^*$ ) уровни, а состояние  ${}^2D$  расщепляется на состояния  ${}^2T_{2g}$  (соответствующая конфигурация  $t_{2g}^1 e_g^0$ ) и  ${}^2E_g$  (конфигурация  $t_{2g}^0 e_g^1$ , электрон возбужден).

Взаимодействие октаэдрического поля лигандов с  $s^1$ -,  $p^1$ - и  $f^1$ -конфигурациями центрального атома несколько иное. На  $s$ -орбиталь, как совершенно симметричную и невырожденную, не влияет никакое поле лигандов, в том числе и октаэдрическое. Оно не расщепляется и  $p$ -орбитали, поскольку их взаимодействие с ним одинаково; однако поля более низкой симметрии (например, тетрагональное) могут вызвать расщепление  $p$ -орбиталей. Набор  $f$ -орбиталей (их изображение — см. разд. 16) расщепляется октаэдрическим полем на три уровня: трижды вырожденный уровень с энергией на  $6Dq$  ниже «центра тяжести» ( $t_1$ ), трижды вырожденный уровень с энергией на  $2Dq$  выше «центра тяжести» ( $t_2$ ) и одинарный уровень с энергией на  $12Dq$  выше «центра тяжести» ( $a_2$ ). Таким образом, можно сказать, что  $d^n$ -термы в октаэдрическом поле расщепляются на следующие компоненты:

$$\begin{aligned} S &\rightarrow A_{1g} \\ P &\rightarrow T_{1g} \\ D &\rightarrow E_g + T_{2g} \\ F &\rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} \\ G &\rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \\ H &\rightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g} \\ I &\rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g} \end{aligned}$$

Обсудим конфигурацию  $d^2$ . В отсутствие внешнего поля лигандов центральный атом имеет два состояния: с более низкой энергией  ${}^3F$  и более высокой энергией  ${}^3P^*$ . Основное состояние определяется двумя электронами на различных орбиталях. При действии октаэдрического поля две орбитали должны стать двумя  $t_{2g}$ -орбиталями. При возбуждении одного из этих электронов на орбиталь с более высокой энергией ( $e_g$ ) оказывается, что, если при промотировании электрон переходит с  $xz$ - или  $yz$ -орбиталей, он будет затрачивать меньше энергии для перехода на  $d_z^2$ -орбиталь, чем на  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Две результирующие конфигурации  $(xy)^1(x^2-y^2)^1$  и  $(xy)^1(z^2)^1$  обладают различными энергиями в силу того, что конфигурация  $(xy)^1(x^2-y^2)^1$  отвечает обоим электронам в плоскости  $xy$ , где ни одна орбиталь не имеет  $z$ -компоненты. Альтернативная конфигурация позволяет электронам до некоторой степени разделиться и распределиться вдоль всех трех координатных осей. Если промотированы два электрона (конфигурация  $e_g^2$ ), то возникает четвертое, высокоэнергетическое состояние.

При наложении октаэдрического поля  $p$ -орбитали остаются неизменными, а  $f$ -орбитали расщепляются на три уровня, соответствующие состояниям  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  и  $A_{2g}$ . Два возникающих из  $d^2$ -конфигурации триплетных состояния есть  ${}^3F$  и  ${}^3P$ . Эти

\* В соответствии с правилом Хунда не используются высокие по энергии синглетные состояния  ${}^1S$ ,  ${}^1D$  и  ${}^1F$ .



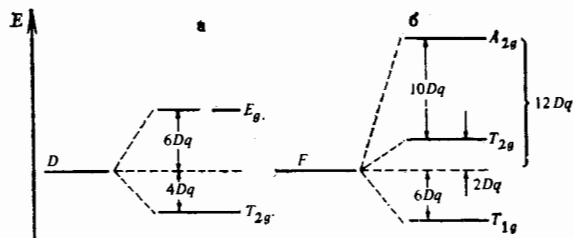


Рис. 10.52. Энергетическая диаграмма расщепления термов, возникающих из электронных конфигураций  $d^1$  (а) и  $d^2$  (б)

состояния расщепляются в октаэдрическом поле точно так же, как рассмотренные выше состояния  $F$  и  $P$ , возникающие из  $f^1$ - и  $p^1$ -конфигураций, т. е. состояние  ${}^3F$  расщепляется на состояния  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3T_{2g}$  и  ${}^3A_{2g}$ , а  ${}^3P$  — не расщепляется и становится состоянием  ${}^3T_{1g}$ . Энергетическая диаграмма расщепления термов, принадлежащих конфигурациям  $d^1$  ( ${}^2D$ ) и  $d^2$  ( ${}^3F$ ,  ${}^3P$ ), показана на рис. 10.52. Отметим, что низкоэнергетическими состояниями для всех  $d^n$ -конфигураций являются состояния  $S$ ,  $P$ ,  $D$  или  $F$ :  $d^1$  и  $d^9$  ( ${}^2D$ ),  $d^2$  и  $d^8$  ( ${}^3F$ ,  ${}^3P$ ),  $d^3$  и  $d^7$  ( ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ),  $d^4$  и  $d^6$  ( ${}^5D$ ) и  $d^5$  ( ${}^6S$ ); состояния  $S$  и  $P$  не расщепляются в октаэдрическом поле.

С помощью представлений о дырочном формализме все расщепления могут быть интерпретированы на основании диаграммы, представленной на рис. 10.52. Ранее указывалось (см. рис. 10.25), что  $d^9$ -конфигурацию для  $\text{Cu}^{2+}$  следует рассматривать как инвертированную конфигурацию  $d^1$ , т. е. единственная «дырка», которая имеет тенденцию подниматься вверх в конфигурации  $t_{2g}^6 e_g^3$ , эквивалентна электрону в инвертированной конфигурации  $e_g^1 t_{2g}^0$ . Терм  ${}^2D$  для  $\text{Cu}^{2+}$  можно рассматривать с помощью диаграммы на рис. 10.52, а как инвертированный, т. е. как основное состояние в октаэдрическом поле  ${}^2E_g$  с энергией на  $10Dq$  ниже энергии, соответствующей первому возбужденному состоянию  ${}^2T_{2g}$ . Конфигурация  $d^8$  для  $\text{Ni}^{2+}$  ( ${}^3F$  и  ${}^3P$ ) может быть рассмотрена аналогично как инвертированная конфигурация  $d^2$ .

Диаграмма расщепления состояний  $F$  и  $P$  на рис. 10.52, б показывает, что  ${}^3F$  расщепляется на уровень  ${}^3A_{2g}$ , энергия которого на  $10Dq$  ниже, чем для уровня  ${}^3T_{2g}$ , который, в свою очередь, расположен на  $8Dq$  ниже  ${}^3T_{1g}$ . Заметим, что инверсия применима только к  $F$ -состояниям и что они всегда (для  $d^2$  или  $d^8$ ) энергетически ниже, чем  ${}^3P$ .

Подобным образом конфигурация  $d^3$  может быть рассмотрена как сферически симметричная конфигурация  $d^5$  с двумя «дырками», а  $d^4$  — как конфигурация  $d^5$  с одной «дыркой». Наконец, конфигурации  $d^6$  и  $d^7$  могут быть связаны с конфигурацией  $d^5$ . Данные по расщеплению термов для  $d^n$ -конфигураций центральных атомов приведены в табл. 10.19.

Эта методика может быть применена для изучения спектров поглощения рассмотренных выше комплексов, в частности комплексов  $\text{Cr}^{III}$ . В видимой области спектров комплексов хрома проявляются по крайней мере две хорошо разрешенные полосы поглощения. Иногда различима третья полоса, хотя она часто перекрывается полосой переноса заряда при более высокой энергии.

Полоса переноса заряда отвечает переносу электрона с молекулярной орбитали, имеющей в основном характер лиганда (орбиталь лиганда в приближении теории кристаллического поля) на молекулярную орбиталь, обладающую главным образом металлическим характером (орбиталь металла). По существу, эта полоса отвечает ионизации лиганда под действием энергии, которую надо приложить для смещения электрона с устойчивой орбитали лиганда на разрыхляющую орбиталь металла с более высокой энергией. Ионизация лиганда, таким образом, является окислительно-восстановительным процессом и происходит при наименьшей затрате энергии (т. е. при наименьших частотах), когда металл находится в высокой степени окисления, а лиганд относительно легко окисляется.

Две хорошо разрешенные полосы поглощения могут быть охарактеризованы на основании данных табл. 10.19. Заметим, что  $\text{Cr}^{3+}$  является  $d^3$ -ионом (основное состояние  ${}^4F$ ). Под воздействием октаэдрического поля лигандов это основное состояние

Таблица 10.19. Расщепление термов для центральных атомов с конфигурациями  $d^n$  в слабом поле лигандов

Свободный центральный атом		Конфигурация центрального атома в комплексе	Диаграмма уровней
$d^n$	основное состояние		
$d^1$	${}^2D$	$t_{2g}^1$	Рис. 10.52, а
$d^2$	${}^3F$	$t_{2g}^2$	Рис. 10.52, б
$d^3$	${}^4F$	$t_{2g}^3$	Рис. 10.52, б, инвертированная
$d^4$	${}^5D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	Рис. 10.52, а, инвертированная
$d^5$	${}^6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	Нет расщепления
$d^6$	${}^5D$	$t_{2g}^4 e_g^2$	Рис. 10.52, а
$d^7$	${}^4F$	$t_{2g}^5 e_g^2$	Рис. 10.52, б
$d^8$	${}^3F$	$t_{2g}^6 e_g^2$	Рис. 10.52, б, инвертированная
$d^9$	${}^2D$	$t_{2g}^6 e_g^3$	Рис. 10.52, а, инвертированная
$d^{10}$	${}^1S$	$t_{2g}^6 e_g^4$	Нет расщепления

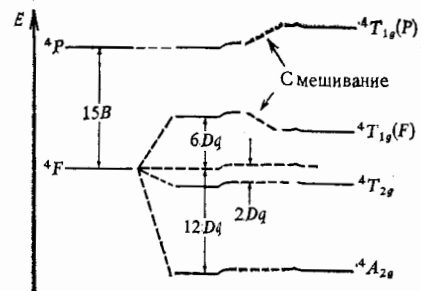


Рис. 10.53. Энергетическая диаграмма расщепления термов  ${}^4F$  и  ${}^4P$  для  $3d^3$ -иона в октаэдрическом поле (инверсия диаграммы на рис. 10.52б и смешивание термов  $T_{1g}$ )

будет расщепляться на основное состояние  ${}^4A_{2g}$  и два возбужденных состояния  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$ . Таким образом, эти состояния возникают в результате следующих переходов:

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(\nu_1)$  и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\nu_2)$ . Энергия первого перехода, по-видимому, должна составлять  $10Dq$  (см. рис. 10.52, б). Энергия второго перехода составляла бы  $18Dq$ , если бы не было взаимодействия термов  ${}^4T_{1g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(P)$ . Поскольку волновые функции этих двух состояний и имеют одну и ту же симметрию, они будут смешиваться, причем степень смешивания обратно пропорциональна различию в энергиях  ${}^4F$ - и  ${}^4P$ -уровней. Это смешивание аналогично образованию молекулярной орбитали, при котором две орбитали соответствующей симметрии комбинируются, давая две новые орбитали, одну с более низкой, а другую с более высокой энергией, чем взаимодействующие орбитали. В результате этого смешивания терм  ${}^4T_{1g}(F)$  по энергии будет расположен несколько ниже, а терм  ${}^4T_{1g}(P)$  — несколько выше по сравнению с их расположением в отсутствие смешивания (рис. 10.53).

Межэлектронное отталкивание, ответственное за различия между энергиями  ${}^4F$ ,  ${}^4P$  и других термов, выражается с помощью параметров Рака  $B$  и  $C$ . Они являются линейными комбинациями определенных кулоновских и обменных интегралов. В принципе параметры  $B$  и  $C$  можно точно определить с помощью указанных интегралов, однако это невыполнимо на практике. Поэтому обычно они рассматриваются как эмпирические параметры, полученные из спектров свободных ионов. Для оценки разности энергий между состояниями с одной и той же спиновой мультиплетностью достаточно одного параметра  $B$  (например, разность между энергиями состояний  ${}^4F$  и  ${}^4P$  для свободного иона составляет  $15B$ ). Для оценки энергетических различий термов с разной спиновой мультиплетностью необходимы оба параметра (разность энергиями основного состояния  ${}^4F$  и наинизшего дублета  ${}^2G$  составляет  $4B + 3C$ ). Не приводя вывода формул для оценки энергетических различий между термами как функции параметров Рака [21], представим соответствующие результаты для  $\text{Cr}^{III}$ . Для большинства ионов переходных металлов величина  $B$  составляет приблизительно  $10\,000\text{ см}^{-1}$ , а  $C \approx 4B$  для свободного иона

\* Иногда вместо параметров Рака используются параметры Слэтера — Кондона — Шоттли  $f_2$  и  $F_4$ . Соотношения между ними:  $B = F_2 - 5F_4$  и  $C = 35F_4$ .

Таблица 10.20. Корреляция теоретических и экспериментальных спектральных характеристик ( $\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}$  в  $\text{см}^{-1}$ ) для октаэдрических комплексов хрома(III)

Энергетические состояния <sup>а</sup>	Энергия перехода (см. рис. 10.53)	$[\text{CrF}_6]^{3-}$			$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$			$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$		
		I	II	эксп.	I	II	эксп.	I	II	эксп.
${}^4T_{1g}(P)$	$12Dq + 15B + x$	$30,7 + x$	34,8	34,4	34,8	38,1	б	$40,0 + x$	46,5	б
${}^4T_{1g}(F)$	$18Dq - x$	$26,8 - x$	22,4	22,7	31,5	24,0	23,9	$39,3 - x$	28,7	28,5
${}^4T_{2g}$	$10Dq$	14,9	14,9	14,9	17,5	17,5	17,5	21,85	21,85	21,85
${}^4A_{2g}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		$Dq = 1,49$			$Dq = 1,75$			$Dq = 2,185$		
		$B' = 0,827^в$			$B' = 0,64^г$			$B' = 0,64^г$		

<sup>а</sup>  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  — полоса  $\tilde{\nu}_1$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  — полоса  $\tilde{\nu}_2$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  — полоса  $\tilde{\nu}_3$ .

<sup>б</sup> Переход не наблюдается, так как соответствующая полоса поглощения перекрывается полосой переноса заряда.

<sup>в</sup> Рассчитано по выражению (10.8) для трех наблюдаемых переходов.

<sup>г</sup> Рассчитано из значения параметра Рака  $B$  для свободного иона, значений  $h$  и  $k$  по выражениям (10.6) и (10.7).

(для  $\text{Cr}^{3+}$  точные значения  $B$  и  $C$  равны  $918$  и  $4133\text{ см}^{-1}$  соответственно).

Если сравнить полученные из спектров экспериментальные результаты (см. рис. 10.14) с результатами, ожидаемыми в соответствии с теорией, то можно обнаружить следующие электронные переходы для центрального атома:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Переходы из состояния  ${}^2G$  или не наблюдаются, или являются очень слабыми вследствие запрещения по спину\*.

При сравнении экспериментальных спектральных данных для  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  с теоретическими предсказаниями получаются следующие выводы. Частота перехода  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (полоса I, отвечающая  $10Dq$ ) возрастает в последовательности от  $L = F^-$  к  $L = \text{en}$ , как и следует из спектроскопического ряда. Согласно рис. 10.53 следует ожидать, что переходу  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  будет соответствовать энергия  $18Dq$ , что на 80% больше, чем для перехода  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . На основании анализа спектра свободного иона можно предположить, что энергия перехода  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  должна составлять  $15B$ , или  $15 \times 918\text{ см}^{-1} = 13\,770\text{ см}^{-1}$ . Как можно видеть, эти предположения (приближение I, табл. 10.20) не очень хорошо подтверждаются экспериментальными спектральными данными. Для улучшения интерпретации спектров нужно ввести две поправки. Во-первых, в приближении I не была учтена степень смешивания термов  $F$  и  $P$  ( $T_{1g}$  на рис. 10.53). Кроме того, нельзя использовать значение  $B$  для свободного центрального

\* Одним из правил отбора для разрешенных переходов является  $\Delta S = 0$ , т.е. спиновая мультиплетность для разрешенного перехода изменяться не должна (см. ниже).

атома, даже если бы оно было точно известно. Кажущиеся значения  $B$  для комплексов всегда меньше, чем для свободного иона. Это различие отражается нефелоауксетическим эффектом (см. разд. 10.3) и приписывается проявлению делокализации электрона металла на молекулярных орбиталях, которые принадлежат не только центральному атому, но и лигандам. В результате такой делокализации (расширения электронного облака) усредненное межэлектронное отталкивание уменьшается и величина  $B'$  (т. е. параметр Рака  $B$  в комплексе) становится меньше. Нефелоауксетическое отношение  $\beta$  определяется как

$$\beta = B'/B \quad (10.6)$$

Оно всегда меньше единицы и уменьшается с возрастанием делокализации электронов. Величина  $\beta$  может быть оценена с помощью нефелоауксетических параметров  $h$  для лиганда и  $k$  для металла (см. табл. 10.15):

$$(1 - \beta) = hk \quad (10.7)$$

Если в спектре проявляются все три перехода, то значение  $B'$  может быть легко найдено, поскольку должно выполняться следующее равенство:

$$15B' = \tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_2 - 3\tilde{\nu}_1 \quad (10.8)$$

где  $\tilde{\nu}_1$  характеризует поглощение при наименьшей частоте.

Например, величина  $B'$  для комплекса  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  составляет:

$$B' = \frac{34\,400 + 22\,700 - 3(14\,900)}{15} = 827 \text{ см}^{-1}$$

Если наблюдаются только два перехода (например, полоса поглощения  $\tilde{\nu}_3$  может перекрываться полосой переноса заряда), то значение  $B'$  также можно вычислить по выражению (10.8) [86]. Тем не менее было проанализировано большое число спектров комплексов наиболее распространенных лигандов и ионов металлов, так что значение  $\beta$  можно вычислить по выражению (10.7) и данным табл. 10.15 и использовать полученное значение для оценки  $B'$ , зная величину  $B$  для свободного иона (табл. 10.21).

Если величина  $10Dq$  может быть измерена непосредственно, как, например, по спектрам поглощения комплексов  $\text{Cr}^{III}$

Таблица 10.21. Значения параметра Рака  $B$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для свободных ионов переходных элементов [87]

Элемент	$M^{2+}$	$M^{3+}$	Элемент	$M^{2+}$	$M^{3+}$
Ti	695	—	Fe	917	1015
V	755	861	Co	971	1065
Cr	810	918	Ni	1030	1115
Mn	860	965			

( $10Dq = \tilde{\nu}_1$ ), а  $B'$  — вычислена с помощью выражения (10.8) или (10.6) и (10.7), то легко рассчитать энергию всех переходов. Для высокоспиновых октаэдрических  $d^3$ - и  $d^8$ - и тетраэдрических  $d^2$ - и  $d^7$ -частиц соответствующие уравнения следующие:

$$\tilde{\nu} = A_{2g} \rightarrow T_{2g} = 10Dq$$

$$\tilde{\nu}_2 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(F) = 7,5B' + 15Dq - 1/2 [225(B')^2 + 100Dq^2 - 180(B')Dq]^{1/2}$$

$$\tilde{\nu}_3 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(P) = 7,5B' + 15Dq + 1/2 [225(B')^2 + 100Dq^2 - 180(B')Dq]^{1/2}$$

При использовании этих выражений может быть дана более точная оценка энергии переходов (приближение II) в табл. 10.20 и проведена более или менее точная идентификация спектра [88].

Применение уточненных параметров  $B$  и  $C$  представляет собой основу теории поля лигандов, или самосогласованной теории кристаллического поля, в которой величины  $B'$  и  $C'$  рассматриваются в качестве эмпирических, регулируемых параметров, определяемых из экспериментально полученных спектральных данных. Приведенные выше примеры иллюстрируют общие методы интерпретации спектральных данных [89]. Этими методами были широко изучены спектры соединений переходных металлов.

Во многих спектрах комплексов наблюдаются только две полосы поглощения и, таким образом, число переменных параметров (а именно,  $Dq$  и  $B'$ ) равно числу экспериментальных величин, которые должны быть скоррелированы. Поскольку всегда можно провести  $n$  наблюдений с  $n$  переменными, необходимо решить, насколько целесообразно такое большое число наблюдений. В приведенном выше примере приведено объяснение трех переходов с помощью двух параметров, а в более

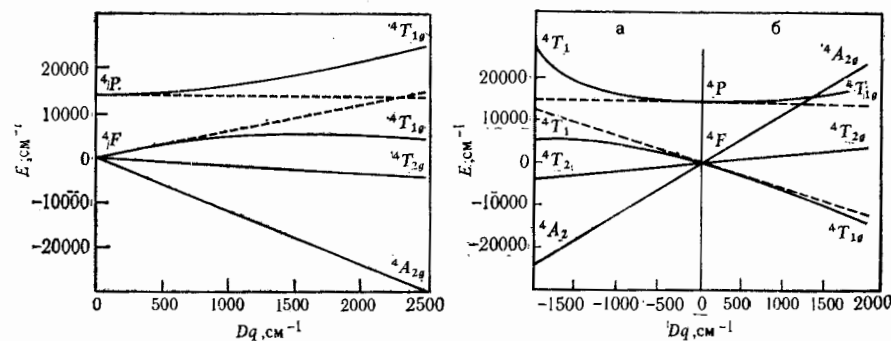


Рис. 10.54. Диаграмма Орела для иона  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  в октаэдрическом поле лигандов [90]

Пунктирные линии отвечают энергии термов  ${}^4T_{1g}$  до смешивания

Рис. 10.55. Диаграммы Орела для иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом (а) и октаэдрическом (б) поле лигандов [90].

Пунктирные линии отвечают энергии термов  ${}^4T_1$  до смешивания

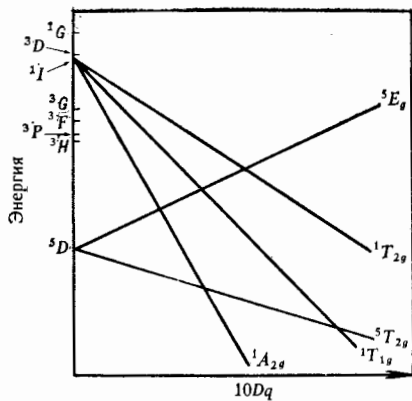


Рис. 10.56. Модифицированная диаграмма Орела для иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ), иллюстрирующая стабилизацию низкоспиновых состояний при увеличении силы поля [72]

сложных спектрах возможна интерпретация большего числа пиков поглощения.

**Диаграммы Орела.** Для получения величин, подобных представленным в табл. 10.20, можно использовать диаграммы на рис. 10.52 совместно с соответствующей комбинацией  $B$

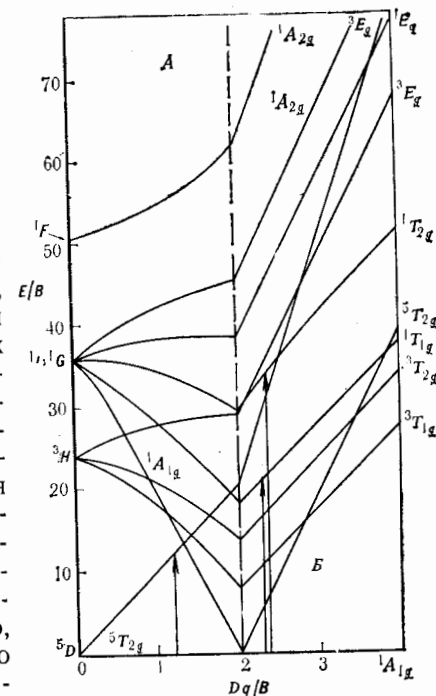
и  $C$ . Если же использовать уточненные значения  $B'$  и  $C'$ , то получатся достаточно точные диаграммы энергетических уровней. Однако из-за их многочисленности это слишком неудобно для повседневного использования: необходимы более наглядные диаграммы, включающие учет влияния переменной силы поля лигандов. Подобные диаграммы известны как диаграммы Орела [90]. В разд. 10.2 была представлена простейшая диаграмма центрального атома с конфигурацией  $d^1$  (рис. 10.15)\*. На рис. 10.54 и 10.55 показаны более сложные (и более информативные) диаграммы Орела. Первая из них иллюстрирует расщепления квартетных термов, возникающих из конфигурации  $d^3$  для иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Если пренебречь смешиванием  ${}^4T_{1g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(P)$ , то диаграмма будет подобна инвертированной диаграмме на рис. 10.52, б. Термы одной и той же симметрии (в данном случае  $T_{1g}$ ) не могут пересекаться, поскольку чем ближе они подходят друг к другу, тем больше будет их смешивание, приводящее к повышению энергии более высокого уровня и понижению энергии более низкого уровня. Диаграмма Орела для иона  $\text{Co}^{2+}$  с конфигурацией  $d^7$  показывает, что без учета смешивания термов  $T_1$  расщепление в тетраэдрическом поле обратное расщеплению в октаэдрическом поле (напомним, что тетраэдрическое поле может быть рассмотрено как отрицательное октаэдрическое поле, и октаэдрическое расщепление является нормальным, а тетраэдрическое расщепление — обратным). Смешивание  $T_1$ -уровней больше в тетраэдрическом поле, чем в октаэдрическом, поскольку по мере возрастания силы поля термы  $F$  и  $P$  в первом случае сближаются, а во втором — удаляются.

Диаграммы Орела отвечают только слабому полю (высокоспиновые комплексы), так что состояние  ${}^2G$  выходит за рамки изложения. Низкоспиновые комплексы не рассматриваются, хотя диаграмму Орела можно дополнить низкоспиновыми со-

\* На рис. 10.15 обозначены конфигурации  $t_{2g}^1$  и  $e_g^1$ , которые для  $d^1$  эквивалентны состояниям  ${}^2T_{2g}$  и  ${}^2E_g$  соответственно (расщепление термина  ${}^2D$ ).

Рис. 10.57. Модифицированная диаграмма Танабе — Сугано для термов  ${}^5D$ ,  ${}^3H$ ,  ${}^1F$ ,  ${}^1G$  и  ${}^1I$ :

$A$  — область высокоспиновых комплексов.  $B$  — область низкоспиновых комплексов. Вертикальные стрелки показывают переходы в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$



стояниями и четко показать, что с ростом силы поля конфигурации центральных атомов, получающиеся из  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$ -конфигураций свободных ионов металлов, могут потенциально переходить из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Рис. 10.56 представляет диаграмму Орела для термина  ${}^5D$  иона  $\text{Co}^{3+}$ . В диаграмме даны и линии синглетных состояний, которые предпочтительны для сильных полей, поэтому неудивительно, что в конечном счете вместо  ${}^5T_{2g}$  основным состоянием становится  ${}^1A_{1g}$  [60].

**Диаграммы Танабе — Сугано.** Для полной интерпретации спектров комплексных соединений с учетом силы поля лигандов широко используются диаграммы Танабе — Сугано [91]. В отличие от диаграмм Орела диаграммы Танабе — Сугано рассматривают также низкоспиновое состояние комплексов. Эти диаграммы строятся в координатах  $E/B$  —  $10Dq/B$ . При этом за ось абсцисс принята прямая, характеризующая энергию для основного состояния, и по отношению к ней строятся кривые энергий для других состояний.

Для того, чтобы уровни энергии представить точнее, необходимо сделать некоторые предположения об относительной величине  $C/B$ .

На рис. 10.57 представлен упрощенный вариант диаграммы Танабе — Сугано\* для  $\text{Co}^{3+}$ . Показаны только несколько термов. Как следует из диаграммы Орела, основное состояние свободного иона  ${}^5D$  расщепляется с ростом силы октаэдрического поля на основное состояние  ${}^5T_{2g}$  и возбужденное состояние  ${}^5E_g$ . Синглет  ${}^1I$ , расположенный для свободного иона при очень высоком значении энергии, расщепляется под действием поля лигандов на несколько термов, но только один из них важен, это терм  ${}^1A_{1g}$ . Он в большой степени стабилизирован полем лигандов, и энергетическая кривая его резко снижается до

\* Полный набор диаграмм Танабе — Сугано дан в Приложении 4.

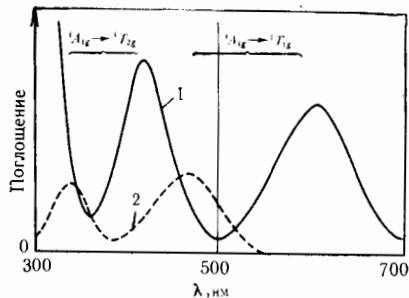


Рис. 10.58. Спектры поглощения  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (1) и  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (2), [93]

оси основного состояния при  $10Dq/B = 20$ . В этой точке происходит спаривание спинов и, следовательно, здесь имеет место показанный вертикальной линией разрыв сплошности диаграммы. В области *B* при возрастании  $Dq/B$  основным

состоянием является низкоспиновый терм  ${}^1A_{1g}$ . Термы  ${}^5E_g$  и  ${}^5T_{2g}$  продолжают расходиться с ростом силы поля, как это следовало предполагать из диаграммы Оргела, но резко возрастают по энергии относительно состояния  ${}^1A_{1g}$  (такие термы спектроскопистами не рассматриваются).

На основании диаграммы Танабе—Сугано (рис. 10.57) можно предсказать спектры поглощения комплексов  $\text{Co}^{III}$ . Можно считать, что электронные переходы происходят без изменения спиновой мультиплетности. Следовательно, для высокоспиновых комплексов, подобных  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , будут иметь значение только квинтетные состояния и должен наблюдаться один переход  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ . В самом деле, голубая окраска этого комплекса является результатом единственной полосы поглощения \* при  $13\,000\text{ см}^{-1}$ . Для низкоспиновых комплексов  $\text{Co}^{III}$  следует ожидать два перехода  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . Более того, хотя энергия обоих этих переходов должна возрастать по мере увеличения силы поля лигандов, очевидно, что энергия второго перехода возрастает несколько более быстро, чем первого (ср. наклоны кривых  $T_{1g}$  и  $T_{2g}$ ). Поэтому в спектрах комплексов  $\text{Co}^{III}$  должны проявляться две полосы поглощения, которые при больших значениях  $Dq$  хорошо разрешаются. Показанные на рис. 10.58 спектры желтого комплекса  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и зеленого комплекса  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  подтверждают эти предположения.

Максимумы поглощения для  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  составляют  $\tilde{\nu}_1 = 21\,400$  и  $16\,500\text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 29\,500$  и  $23\,800\text{ см}^{-1}$ , откуда  $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = 8100$  и  $7300\text{ см}^{-1}$  соответственно.

**Правила отбора.** Существует большое число правил отбора, которые отражают способность атома к изменению энергетического состояния. Любой переход, происходящий с нарушением правил отбора, является запрещенным; степень запрещения может быть различной.

Ниже рассмотрены основные критерии применения этих правил. Первое правило, называемое спиновым правилом отбора, устанавливает, что любой электронный переход, для которого  $\Delta S \neq 0$ , является запрещенным, т. е. разрешенный переход должен осуществляться без изменения спинового состояния

\* В действительности возбужденное состояние  $E_g$  расщепляется вследствие эффекта Яна—Теллера, что дает две полосы в спектре поглощения (см. рис. 10.23) [92].

комплекса. Следовательно, низкоспиновые комплексы  $\text{Co}^{III}$ , такие, как катион трис(этилендиамин)кобальта(III) или трис(оксалато)кобальтат(III)-ион ( $t_{2g}^6$ ), должны подвергаться  $d-d$ -переходам в другое синглетное состояние:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  (см. рис. 10.58). Поэтому диаграмма Танабе—Сугано (см. рис. 10.57) не отражает переход из основного состояния в триплетные состояния  ${}^3T_{1g}$  и  ${}^3T_{2g}$ . Переход в состояние  ${}^5E_g$  еще более маловероятен, так как он не только спин-запрещенный, но влечет за собой маловероятный одновременный переход двух электронов.

Аналогичным образом для любого высокоспинового комплекса ( $d^5$ ) все переходы будут спин-запрещенными, поскольку для него  $d-d$ -переходы из основного состояния  ${}^6A_{1g}$  не могут происходить без спин-спаривания, что ясно следует из диаграммы Танабе—Сугано для высокоспиновых состояний  $d^5$ -иона (см. Приложение 4). В качестве примера можно привести бесцветный гексафтороферрат(III)-ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , несмотря на наличие пяти  $d$ -электронов, которые потенциально способны к  $d-d$ -переходам.

Второе правило—это правило отбора по Лапурту. Согласно этому правилу в комплексах с центром симметрии разрешенными переходами будут только те, которые изменяют четность [94], т. е. переходы четный ( $g$ ) → нечетный ( $u$ ) и  $u \rightarrow g$  разрешены, а переходы  $g \rightarrow g$  и  $u \rightarrow u$  запрещены. Так как все  $d$ -орбитали имеют четную симметрию, то это означает, что все  $d-d$ -переходы в centrosymmetric молекулах (распространенный вариант—октаэдрическая симметрия) формально запрещены.

Частицы тетраэдрических комплексов не имеют центра симметрии. Более того, нечетные  $p$ -орбитали могут комбинироваться с  $d$ -орбиталями с некоторым снятием «запрещенности» в соответствии с правилом отбора по Лапурту. Это можно оценить с помощью двух, кажущихся различными, но фактически очень похожих способов. Набор  $sd^3$ -гибридных орбиталей имеет такую же тетраэдрическую симметрию, как и набор  $sp^3$ -гибридных орбиталей, так что любая тетраэдрическая молекула может иметь от 100%  $sd^3$ - до 100%  $sp^3$ -гибридизации, причем ни один из крайних случаев не является более вероятным. С другой стороны,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбитали в тетраэдрическом поле трансформируются в  $t_2$  (как и  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ -орбитали), таким образом, наборы орбиталей  $t_2(d)$  и  $t_2(p)$  могут смешиваться.

Наконец, следует отметить, что, как и в атомных спектрах, переходы разрешены только для  $\Delta l = \pm 1$ . Так, в спектре атома натрия обнаруживаются только  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$  и подобные переходы, но не проявляются переходы  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$  или  $d \rightarrow d$ . Более подробно разрешенные переходы для атома Li рассмотрены в [95], Na—в [96], H—в [97]. Это положение станет важным

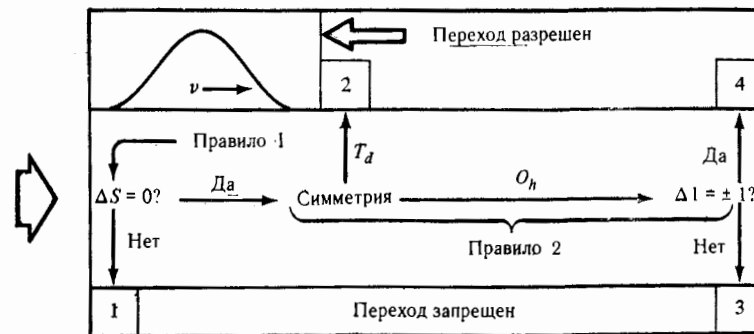


Рис. 10.59. Диаграмма для определения разрешенных и запрещенных электронных переходов:

1—переход запрещен по спину; 2—переход разрешен в нецентросимметричных молекулах при наличии  $p$ -вклада; 3—переход запрещен в центросимметричных молекулах, если не происходит изменения четности (включая и чистые  $d-d$ -переходы); 4—переход разрешен, если происходит изменение четности (как в спектрах с переносом заряда)



при изучении переходов с переносом заряда, которые обычно полностью разрешены, а спектральные коэффициенты поглощения должны быть, следовательно, очень большими. На рис. 10.59 представлена диаграмма, дающая упрощенный краткий обзор правил отбора. Рассмотрение диаграммы начинают по стрелке слева; в результате можно найти ответ, является ли переход разрешенным или нет.

С учетом этих ограничений на переходы может составить представление, что видимых и УФ-спектров соединений переходных элементов не существует. Однако на практике они известны и многочисленны. Например, для октаэдрических комплексов не должно было бы наблюдаться никаких  $d-d$ -переходов, но благодаря частичной отмене правил отбора такие переходы становятся разрешенными при низких интенсивностях. Поэтому  $d-d$ -переходы могут наблюдаться в спектрах концентрированных растворов и кристаллов.

В результате взаимодействия спина электрона с орбитальным вектором углового момента правило  $\Delta S = 0$  может стать менее строгим, вследствие чего будет наблюдаться поглощение. Несмотря на то, что такое спин-орбитальное взаимодействие позволяет фиксировать переходы, коэффициенты поглощения которых низкие. Как правило, для спин-запрещенных переходов коэффициенты поглощения в сто раз меньше, чем для спин-разрешенных переходов.

Различные несимметричные колебания октаэдрического комплекса могут привести к исчезновению его центра симметрии и разрешить переходы, которые иначе были бы запрещенными по Лапарту. Такие колебательно-электронные переходы обуславливают светопоглощение комплексов, но с малой интенсивностью. (Число молекул в несимметричной конформации в любое время составляет малую долю от общего числа молекул.) Как правило, коэффициенты поглощения для октаэдрических комплексов составляют 5—100 л/(моль·см). Нещетросимметричные тетраэдрические комплексы имеют коэффициенты поглощения в области 500—5000 л/(моль·см). Поэтому можно использовать в качестве очень приближенного правила уменьшение в 100 раз каждой степени запрещенности.

Другой фактор, не относящийся к правилам отбора, но который помогает интерпретировать спектры, — это ширина полосы поглощения. Рассмотрим еще раз спектр комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в водном растворе (см. рис. 10.7). Отметим большую ширину полосы поглощения, отвечающей переходу  $t_{2g}^1 \rightarrow e_g^*1$ . Как по теории КП, так и по методу МО лиганды почти не воздействуют на орбитали  $t_{2g}$ , тогда как  $e_g^*$ -уровни очень чувствительны к длине связи М—L. Когда частицы лиганда и атом металла сближаются (в результате колебаний), энергия уровня  $e_g^*$  возрастает, а энергия уровня  $t_{2g}$  остается почти неизменной. Широкая полоса поглощения на рис. 10.7 отвечает совокупности различных длин связей Ti—O и многих значений  $10Dq$ . Такой сдвиг лигандов в пространстве усиливается при столкновении частиц в растворе; еще более широкими будут полосы в спектрах газов. Напротив, если переход происходит в пределах  $t_{2g}$ -уровня, то на его расщепление (в первом приближении) не будут влиять колебания частиц лиганда. Поэтому эффекты уширения в спектрах будут минимальными, а пики поглощения — острыми.

Хорошим примером тому является рубин, представляющий собой кристалл  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в котором ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают некоторое число ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических пустотах. Основным состоянием свободного иона  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  является  ${}^4F$ , которое для связанных катионов хрома(III) в рубине становится состоянием  ${}^4A_{1g}$ . Спин-разрешенные переходы (см. диаграмму Танабе — Сугано для  $d^3$  в Приложении 4) будут следующими:  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  и  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . Этим переходам, которые затрагивают  $e_g^*$ -уровень и являются переходами  $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ , будут соответствовать широкие полосы относительно высокой интенсивности (поскольку переходы спин-разрешенные) с максимумами поглощения при  $18\,000\text{ см}^{-1}$  и  $25\,000\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, рубин поглощает всю видимую часть спектра, за исключением темно-красной области. Все другие возможные переходы в низкоэнергетические состояния ( ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  и  ${}^2T_{2g}$ ) будут переходами кватер — дублет (нарушение спинового правила отбора) и ха-

рактеризуются значительно меньшими коэффициентами поглощения. Однако им будут отвечать острые пики поглощения, поскольку такие переходы происходят в пределах только несвязывающих  $t_{2g}$ -орбиталей. На этом основано действие рубинового лазера, в котором электроны искусственно переводятся («накачиваются») на возбужденные дублеты. В связи с тем, что обратный переход в основное состояние также запрещен по спину, этот переход затруднен; в результате создается когерентное вынужденное излучение, которое будет монохроматическим и направленным.

**Спектры с переносом заряда.** Достаточно важными с позиций прикладной химии являются спектры, включающие переходы с переносом заряда.

Рассмотрим кристалл хлорида натрия. Представим себе ионизацию электрона хлорид-иона (отвечает положительному сродству к электрону) и переход его к катиону натрия (при отрицательной энергии ионизации). Фотон высокой энергии мог бы предоставить сумму энергий этих процессов. Такие фотоны на самом деле существуют, но их энергия настолько высока, что они принадлежат ультрафиолетовой области спектра. Поэтому хлорид натрия бесцветен.

Рассмотрим другое соединение, для которого энергия ионизации катиона, например переходного или  $p$ -элемента (особенно в высоких степенях окисления), больше, а обратный процесс — возвращение электрона — энергетически более выгоден. Неметалл в качестве аниона (или лиганда) имеет низкое сродство к электрону (халькоген, тяжелый галоген), так что энергетические затраты на удаление электрона от аниона невелики. Энергия процесса ионизации аниона станет меньше или сравняется с энергией фотона в видимой или ближней УФ-области. Такой

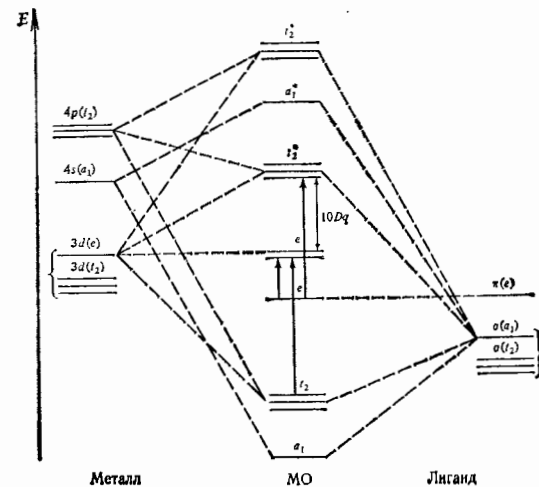


Рис. 10.60. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей тетраэдрического комплекса. Образованные  $\pi$ -связи не указаны. Возможные переходы с переносом заряда показаны вертикальными стрелками



процесс происходит, например, в интенсивно окрашенном перманганат-ионе  $MnO_4^-$ . Его окраска не может возникать вследствие  $d-d$ -переходов, но идеально описывается процессом, изложенным выше. Марганец(VII) присоединяет четыре оксид-иона, отрицательный заряд которых частично переносится на атом марганца; для активации этой реакции необходима только энергия фотона. Также можно объяснить спектр переноса заряда оранжевого иона  $CrO_4^{2-}$ .

Не следует принимать «ионную» терминологию слишком буквально. Перенос заряда, который действительно имеет место, есть перенос с низкоэнергетической заполненной молекулярной орбитали, имеющей главным образом характер лиганда, к свободной молекулярной орбитали с более высокой энергией и обладающей в основном металлическим (часто разрыхляющим) характером. Таким образом, не следует забывать, что свободных ионов металла и лиганда в комплексах нет, а следовательно, все орбитали представляют собой линейные комбинации орбиталей металла и лиганда (рис. 10.60).

Некоторые примеры ионных кристаллов, для которых характерны спектры с переносом заряда, приведены в табл. 10.22. Из ее данных следует, что спектры с переносом заряда характерны для атомов металла, таких, как Cd, Hg, As, Pb, Fe, и неметаллов O, S (а также Se, Br и I).

Большинство таких пигментов имеют красную и желтую окраску. Объясняется это тем, что основная полоса переноса заряда расположена в УФ-области. Если она сдвигается в область более низких энергий, то поглощение наблюдается в сине-фиолетовой области, что обуславливает весьма интенсивную красную, оранжевую и желтую окраску пигментов.

Отметим, что переходы с переносом заряда не ограничиваются направлением лиганд  $\rightarrow$  металл. Перенос заряда в обрат-

Таблица 10.22. Пигменты, окраска которых обусловлена переходами с переносом заряда [98]

Пигмент	Перенос заряда	Участвующие орбитали
Кадмиевый желтый CdS	$Cd^{2+}, S^{2-} \rightarrow Cd^+, S^-$	S, $p_{\pi} \rightarrow Cd, 5s$
Киноварь HgS	$Hg^{2+}, S^{2-} \rightarrow Hg^+, S^-$	S, $p_{\pi} \rightarrow Hg, 6s$
Лурипигмент $As_2S_3$ и ре- альгар $As_4S_4$	$As^{3+}, S^{2-} \rightarrow As^{2+}, S^-$	S, $p_{\pi} \rightarrow As, 4s$ или $4p$
Неаполитанский желтый $Pb_3(SbO_4)_2$	$Sb^{5+}, O^{2-} \rightarrow Sb^{4+}, O^-$	O, $p_{\pi} \rightarrow Sb, 5s$ или $5p$
Массикот $PbO$ (ромб.)	$Pb^{2+}, O^{2-} \rightarrow Pb^+, O^-$	O, $p_{\pi} \rightarrow Pb, 6s$
Хромовый желтый $PbCrO_4$	$Cr^{6+}, O^{2-} \rightarrow Cr^{5+}, O^-$	O, $p_{\pi} \rightarrow Cr, 3d$
Красная и желтая желез- ные охры	$Fe^{3+}, O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}, O^-$	O, $p_{\pi} \rightarrow Fe, 3d$

ном направлении (металл  $\rightarrow$  лиганд) возможен, хотя и является электростатически менее выгодным. Так, в октаэдрическом комплексе электроны могут промотироваться с заполненных орбиталей металла (например,  $t_{2g}$ ) на различные разрыхляющие орбитали лиганда, такие, как  $\pi^*$ -орбитали в монооксиде углерода. Существует много других эффектов, например, влияние тяжелых атомов или понижение симметрии комплексов, которые усложняют переходы с переносом заряда [99].

### Контрольные вопросы

10.1. Известно, что комплекс  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  диамагнитен, а комплекс  $[NiCl_4]^{2-}$  парамагнитен, ион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  содержит только один неспаренный электрон, а ион  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  — пять. Объясните эти экспериментальные факты, базируясь на а) классическом методе ВС, б) теории кристаллического поля.

10.2. Диамагнитные комплексы кобальта(III) такие, как  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Co(en)_3]^{3+}$  и  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ , имеют оранжево-желтую окраску, а парамагнитные комплексы  $[CoF_6]^{3-}$  и  $[Co(H_2O)_3F_3]$  голубые. Дайте качественное объяснение такого различия в цвете на основе теории кристаллического поля.

10.3. Комплексы кобальта(III), содержащие более одного вида лигандов, обычно по окраске отличаются от желтых или голубых комплексов с одним видом лиганда (ср. с вопросом 10.2). Так, *транс*- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  — зеленый, *цис*- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  — фиолетовый,  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$  — темно-красный. Предложите возможное объяснение этого факта.

10.4. Используя выражение (10.3) и данные табл. 10.9 и 10.10, оцените значения энергии  $10Dq$  для комплексов, приведенных в табл. 10.8, и сравните рассчитанные значения с экспериментальными.

10.5. Ион  $[ReF_8]^{2-}$  имеет геометрическую форму квадратной антипризмы. Обсудите, почему для комплексов рения(VI) эта форма более устойчива, чем кубическая.

10.6. Используя спектральные данные (в  $cm^{-1}$ ) для комплексов никеля(II):

	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8 500	15 400	26 000
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200
$[Ni(OSMe_2)_6]^{2+}$	7 728	12 970	24 038
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7 576	12 738	23 809

рассчитайте значения  $B'$  и  $Dq$  для этих комплексов (см. разд. 10.6).

10.7. Известно, что при КЧ = 4 ион  $Ag^+$  чаще находится в плоскоквадратном окружении лигандов, чем в тетраэдрическом, а ион  $Ni^{2+}$  — в тетраэдрическом. Дайте объяснение этому факту.

10.8. Никель и платина находятся в одной группе Периодической системы и образуют комплексы одинакового состава, например  $[NiCl_4]^{2-}$  и  $[PtCl_4]^{2-}$ . Однако геометрическая форма, окраска и магнитные свойства этих комплексов различны. Используя теорию кристаллического поля, укажите возможную причину этих различий.

10.9. Медь не образует устойчивого карбонила при комнатной температуре, но при 10—15 К такое соединение получено. Используя метод ВС, определите наиболее вероятную формулу соединения.

10.10. Составьте систематические названия соединений:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(NH_3)_6][Cr^{III}(CN)_6]$
$Na[Co(CO)_4]$	$[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$
$[Co(NH_3)_5Cl]Br_2$	$[Cr(en)_3][Fe^{III}Cl_4]_3$

10.11. Составьте формулы соединений: а) тетрахлороникколат(II) калия, б) гексацианоферрат(III) калия, в) хлорид гексаакватитана(III), г) тетрахло-

романганат(II) гексааминхрома(III), д) тетрафенилборат(III) тетракис(пиринидин)платины(II), е) ди(μ-карбонил)бис(трикарбонилкобальт).

10.12. Используя данные табл. 10.6, 10.9 и 10.10, предскажите спиновое состояние центрального атома в следующих комплексах:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

10.13. Известно, что в комплексе  $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  аксиальные связи металл — лиганд значительно короче экваториальных. Объясните этот экспериментальный факт.

10.14. Известно, что кобальт(II) образует с лигандами  $\text{F}^-$  и  $\text{Br}^-$  комплексы с КЧ = 6 и 4 соответственно. Дайте возможное объяснение, используя данные табл. 3.4 и 3.6.

10.15. Большинство комплексов переходных металлов имеют яркую окраску, но известно небольшое число бесцветных комплексов. Объясните причину наличия или отсутствия окраски для следующих пар комплексов:

- бесцветный  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  и синий  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- почти бесцветный  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и темно-синий  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- бесцветные  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
- бесцветные  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$

10.16. Известно, что катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  — бесцветные, а соединения  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgI}_2$  и  $\text{PbO}$  — окрашенные. Пользуясь справочными данными, укажите окраску этих соединений и причину ее появления.

10.17. Используя только данные табл. 10.17 и рис. 10.44, подтвердите, что энергия расщепления в тетраэдрическом поле лигандов составляет  $4/9$  от энергии расщепления в октаэдрическом поле для одинаковых центральных атомов и лигандов.

10.18. На основе энергетической диаграммы, представленной на рис. 10.60, покажите, что окраска ионов  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  не может возникнуть вследствие  $d-d$ -переходов. Пользуясь справочными данными, укажите окраску этих ионов и причину ее появления.

10.19. Пользуясь рис. 10.39, составьте энергетическую диаграмму МО, заполненную электронами, для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

## 11. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

Координационные числа ионов металлов изменяются от 1, как в ионных парах, подобных  $(\text{Na}^+)(\text{Cl}^-)$  в газовой фазе, до 12 в некоторых двойных оксидах. Нижний предел (КЧ = 1) едва ли относится к комплексным соединениям, поскольку ионная пара  $(\text{Na}^+)(\text{Cl}^-)$  обычно таковым не считается. Другой пример — катион ванадила  $\text{VO}^{2+}$ , в котором атом ванадия(IV) имеет, по-видимому, КЧ = 1. Однако свободный ион  $\text{VO}^{2+}$  практически не существует, а является составной частью более сложных комплексов, подобных  $[\text{V}(\text{асас})_2\text{O}]$  и  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ . Верхний предел (КЧ = 12) также почти не реализуется в комплексных соединениях; рассмотрение ионных кристаллов, например гексагонального перовскита  $\text{BaTiO}_3$ , как координационных соединений нецелесообразно [1]. Минимальное и максимальное координационные числа, характерные для типичных комплексных соединений, составляют соответственно 2 и 9, а наиболее распространенным является промежуточное значение, равное 6.

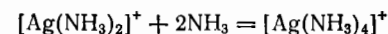
Таблица 11.1. Нижний предел отношения ионных радиусов и координационные полиэдры

КЧ	$r_+/r_-$	Полиэдр	КЧ	$r_+/r_-$	Полиэдр
4	0,225	Тетраэдр		0,668	Додекаэдр
6	0,414	Октаэдр		0,732	Куб
7	0,528	Тригональная призма	9	0,732	Трехшпачная тригональная призма
	0,592	Одношпачный октаэдр	12	0,902	Икосаэдр
8	0,645	Квадратная антипризма		1,000	Кубоктаэдр

Ранее (в разд. 3) было показано, что структурный тип кристаллической решетки связан с отношением ионных радиусов. То же наблюдается и для комплексных соединений. Отношения ионных радиусов и отвечающие им координационные полиэдры представлены в табл. 11.1.

### 11.1. КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ 2 И 3

Координационное число 2 реализуется в немногих комплексах. Такие комплексы обычно образуют атомы элементов IB группы в степени окисления (+I) и атомы ртути(II), например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ . Центральные атомы в этих комплексах могут повышать значение КЧ в результате дополнительного присоединения лигандов:



Низкая устойчивость комплексов с КЧ = 2 хорошо видна на примере цианокомплексов. Несмотря на то, что серебро(I) и золото(I) образуют дискретные дицианокомплексы в растворе, твердый  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_2$  имеет цепное строение, в котором координационное число меди(I) равно 3.

Геометрическая форма комплексов с КЧ = 2 должна быть, по-видимому, линейной как в рамках электростатических воззрений, так и в соответствии с представлениями об использовании атомом металла  $sp$ -гибридных орбиталей (все центральные атомы имеют конфигурацию  $d^{10}$ ). Оргел предположил, что, поскольку  $(n-1)d$ -,  $ns$ - и  $np$ -орбитали этих металлов имеют почти одинаковую энергию,  $d_{z^2}$ -орбиталь может участвовать в гибридизации, при этом электронная плотность смещается от лигандов и комплекс до некоторой степени стабилизируется [2].

Вначале происходит гибридизация  $ns$ - и  $(n-1)d_{z^2}$ -орбиталей с образованием гибридных орбиталей  $\Psi_1$  с максимальной электронной плотностью в плоскости  $xy$  и  $\Psi_2$  с максимальной

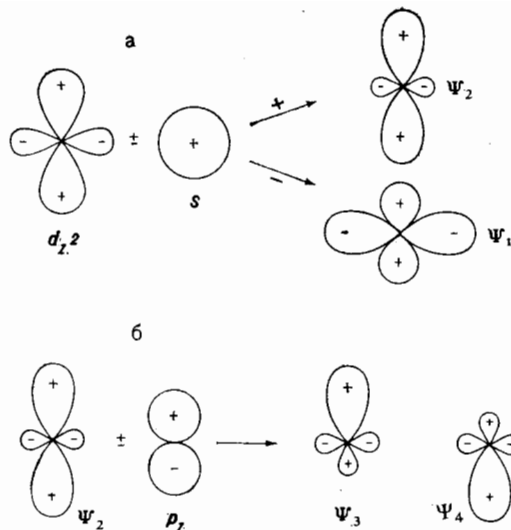


Рис. 11.1. Гибридизация  $(n-1)d_{z^2}$ ,  $ns$ - и  $np_z$ -орбиталей атома  $d$ -элемента с конфигурацией  $d^{10}$ :  
 а—образование орбиталей  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ ; б—образование линейно-связывающих орбиталей  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$ .

электронной плотностью вдоль оси  $z$  (рис. 11.1). Пара электронов  $d_{z^2}$ -орбитали размещается на гибридной орбитали  $\Psi_1$ . Затем гибридная орбиталь  $\Psi_2$  вступает в новую гибридизацию с  $np_z$ -орбиталью и образуются гибридные орбитали  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$ , расположенные под углом  $180^\circ$  по отношению друг к другу. Орбитали  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$  расположены вдоль оси  $z$ , т. е. в области электронной плотности, уменьшенной на первой стадии гибридизации. Таким образом, гибридные орбитали  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$  способны акцептировать электронную плотность лигандов, приближающихся к центральному атому вдоль оси  $z$ .

Приведенный выше ступенчатый процесс гибридизации, конечно, лишь гипотетический. Фактический процесс образования комплекса должен включать смешивание  $(n-1)d_{z^2}$ -,  $ns$ - и  $np_z$ -орбиталей центрального атома с  $\sigma_z$ - и  $\sigma_z^*$ -орбиталями лиганда с образованием пяти молекулярных орбиталей: двух связывающих (заполненных), одной несвязывающей (заполненной) и двух разрыхляющих (незанятых).

В работе [3] была расширена схема Оргела и дано объяснение, почему для  $Hg^{II}$  характерно  $KЧ = 2$ , в то время как ее химические аналоги,  $Zn^{II}$  и  $Cd^{II}$ , образуют устойчивые тетраэдрические комплексы ( $KЧ = 4$ ). Близость по энергии  $5d$ - и  $6s$ -энергетических уровней приводит к тому, что приобретает значение  $ds$ -гибридизация, которая, в свою очередь, делает ион  $Hg^{2+}$  достаточно мягким (высокий параметр  $C$ ). Этот ион образует связи, направленные преимущественно вдоль оси  $z$ , с сильными мягкими лигандами, как, например, с тиолами (напомним, что  $CH_3Hg^{2+}$  можно использовать как эталон мягкости кислоты, см. разд. 8.4). Напротив, для легких аналогов —  $Zn^{II}$  и  $Cd^{II}$  характерна большая разность энергий  $(n-1)d$ - и  $ns$ -уровней, и участие  $d$ -орбитали в гибридизации затрудняется.  $Zn^{II}$  и  $Cd^{II}$  имеют тенденцию быть более жесткими и в  $sp^3$ -гибридном состоянии образовывать комплексы, подобные  $[ZnCl_4]^{2-}$  и  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ .

Координационное число 3 редко реализуется в комплексных соединениях. Исследование многих соединений, которые в соответствии с их стехиометрией должны быть трехкоординационными, показало, что они имеют более высокие координационные числа. Так, в соединении  $CsCuCl_3$  для атома  $Cu^{II}$   $KЧ = 4$  (бесконечные цепи  $-Cl-Cu-Cl$  с длиной связи 230 пм; два лиганда  $Cl^-$  соседних цепей удалены от атома  $Cu$  на 265 пм), а в соединениях  $KCuCl_3$  (бесконечные двойные цепи  $Cl_4-Cu_2Cl_2-Cl_4$ ) и  $NH_4CdCl_3$  (бесконечные цепи) для атомов  $Cu^{II}$  и  $Cd^{II}$   $KЧ = 6$ .

Указанная выше цепь для  $KCu(CN)_2(-CN-CuCN-CN-CN-CuCN-CN-)$  является действительным примером комплексного соединения с  $KЧ = 3$ . Другими примерами соединений с тройной координацией, установленной рентгеноструктурным анализом, являются перхлорат трис(триметилфосфинсульфид) меди (I)  $[Cu(SPM_3)_3]ClO_4$  (рис. 11.2), циклотрис{хлоро( $\mu$ -триметилфосфинсульфид) медь}  $[Cu_3(SPM_3)_3Cl_3]$ , трииодомеркурат (II)-ион  $[HgI_3]^-$  и трис(трифенилфосфин)платина  $[Pt(PPH_3)_3]$ . Для всех этих четырех соединений геометрическая форма близка к равностороннему треугольнику с атомом металла в  $sp^2$ -гибридизации. Вероятно также некоторое участие в гибридизации  $d$ -орбиталей, а может быть, осуществляется чистая  $sd^2$ -гибридизация. Полагают, что образованию комплексов с координационным числом, равным трем, способствуют стерические факторы (большие по размерам лиганды). Сегодня еще не ясно, оправдан ли интерес исследователей к этому типу комплексов [5].

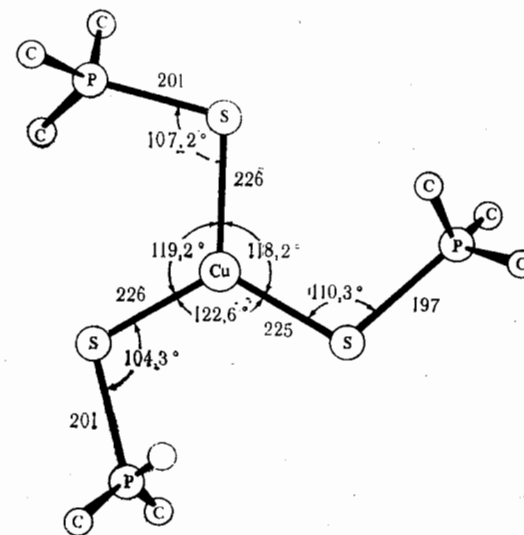


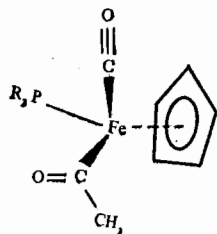
Рис. 11.2. Строение комплекса  $[Cu(SPM_3)_3]^+$  с  $KЧ = 3$  для атома  $Cu^I$  [4].  
 Здесь и далее длина связей указана в пм

## 11.2. КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

Это координационное число является важным и распространенным в химии комплексных соединений. При КЧ = 4 геометрическая форма комплекса может быть тетраэдрической или плоскоквадратной, хотя известны многие промежуточные и искаженные формы [6].

**Тетраэдрические комплексы.** Образованию тетраэдрических комплексов благоприятствуют стерические факторы, обусловленные как взаимным отталкиванием заряженных лигандов, так и межмолекулярным отталкиванием больших по размерам лигандов. Метод ВС объясняет тетраэдрическое строение  $sp^3$ -гибридизацией орбиталей центрального атома. По теории кристаллического поля тетраэдрические частицы, как правило, не стабилизированы (малые значения энергии СКП). Таким образом, формированию тетраэдрических комплексов способствует взаимодействие больших лигандов, подобных  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ , и небольших ионов металлов с конфигурацией благородного газа  $ns^2np^6$ , например  $Be^{2+}$ , или с псевдоконфигурацией благородного газа  $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ , например  $Zn^{2+}$  и  $Ga^{3+}$ , а также ионов тех переходных элементов, которые не склонны образовывать комплексы с другими значениями координационного числа из-за малых энергий СКП, например  $Co^{2+}(d^7)$ .

Тетраэдрические комплексы не образуют геометрических изомеров. Однако они являются потенциально оптически активными, как и тетраэдрический атом углерода. Наиболее простой вид оптической изомерии, проявляемой большинством органических соединений с четырьмя различными заместителями при атоме углерода, в химии комплексных соединений наблюдается редко. Обычно заместители в тетраэдрических комплексах слишком лабильны, поэтому трудно выделить отдельный комплекс с четырьмя различными лигандами; такие комплексы быстро рацемизируются. Тем не менее была синтезирована и охарактеризована серия фосфинкарбонил-циклопентадиенильных комплексов железа [7, 8], например:



Объемный лиганд  $C_5H_5$  (который образует с атомом Fe связь за счет  $d\pi-p\pi$ -взаимодействия) воздействует на остальные лиганды так, что углы между связями последних с атомом Fe сильно искажаются от тетраэдрического значения

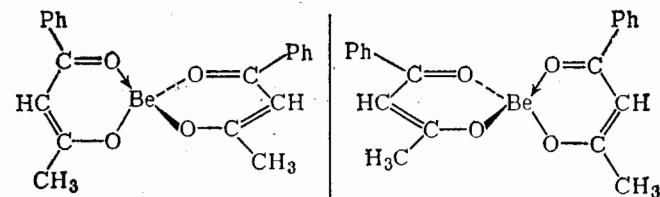


Рис. 11.3. Энантимеры бис(бензоилацетонато)бериллия  
Вертикальная линия обозначает плоскость зеркала

$109,5^\circ$ ; в некоторых соединениях они близки к  $90^\circ$ . Важным свойством молекул таких веществ является их хиральность.

Второй вид оптической изомерии у комплексных соединений аналогичен проявляемой органическими спиранами. Комплекс, содержащий два асимметричных бидентатных лиганда, будет оптически активным, так как у него отсутствует центр симметрии. На рис. 11.3 показаны два оптических изомера бис(бензоилацетонато)бериллия; эти энантимеры являются зеркальными отображениями друг друга. Наоборот, комплекс  $[Be(acac)_2]$  оптически активным не будет.

**Плоскоквадратные комплексы.** Плоскоквадратные комплексы стерически менее предпочтительны, чем тетраэдрические комплексы, и они не образуются при участии больших лигандов. Если же лиганды достаточно малы, то вместо плоскоквадратного комплекса часто образуется октаэдрический комплекс (КЧ = 6). Плоскоквадратные комплексы дают немногие ионы металлов. Из них наиболее характерными являются ионы с конфигурацией  $d^8$ , например  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  и  $Au^{3+}$  (см. разд. 10.2), а также ион  $Co^{2+}$  с конфигурацией  $d^7$ , который образует плоскоквадратные комплексы с бидентатными лигандами. Хлорофилл и другие биокомплексы представляют важное исключение из этого правила, но их геометрическая форма определяется в основном жестким строением порфирина (см. разд. 18).

Предпосылкой устойчивости плоскоквадратных комплексов является наличие небольших лигандов с сильным полем, которые за счет дополнительного  $\pi$ -связывания стабилизируют систему почти так же хорошо, как шесть  $\sigma$ -лигандов стабилизируют октаэдрическую систему. Например,  $Ni^{2+}$  с лигандом, создающим сильное поле, — цианид-ионом, образует плоскоквадратный комплекс, с лигандами, имеющими среднее поле — аммиаком и водой, формируются октаэдрические комплексы, а большие по размерам лиганды — хлорид-, бромид-, и иодид-ионы дают тетраэдрические комплексы. Для тяжелых металлов стерические факторы имеют меньшее значение, а эффективная сила поля всех лигандов оказывается достаточной для образования плоскоквадратных комплексов. Поэтому тетрахлоропалладат(II)-, тетрахлороплатинат(II)- и тетрахлороаурат(III)-ионы являются плоскоквадратными.

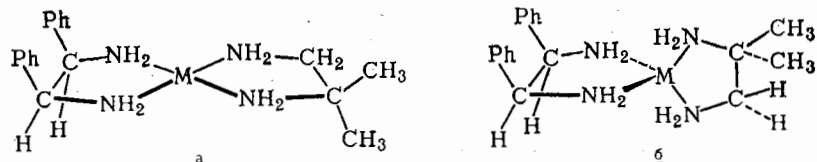


Рис. 11.4. Плоскоквадратная (а) и гипотетическая тетраэдрическая (б) формы комплексов (мезостильбендиамин) (изобутилендиамин)палладий (или платина)

Комплексы с общей формулой  $MA_2B_2$  и формой плоского квадрата проявляют *цис* — *транс*-изомерию, например:



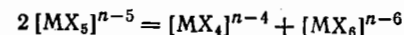
Комплекс *цис*-дихлородиамминплатина — полярный ( $\mu > 0$ ), тогда как *транс*-изомер — неполярный ( $\mu = 0$ ). Дипольные свойства позволяют легко различать (а часто и разделять) *цис*- и *транс*-изомеры, если, конечно, различие в полярности связей  $M-A$  и  $M-B$  велико. Взаимосвязь между симметрией и дипольными моментами подробнее обсуждена в Приложении 2.

Плоскоквадратные комплексы редко проявляют оптическую изомерию, потому что плоскость, образованная простыми по составу лигандами (точнее, донорными атомами лигандов) и центральным атомом, является плоскостью их симметрии. Редкое исключение обнаруживается для комплексов  $Pt^{II}$  и  $Pd^{II}$ , изображенных на рис. 11.4. В этом случае плоскоквадратная форма (см. рис. 11.4, а) несимметрична относительно плоскости ( $MN_4$ ) и оптически активна, а если бы эти комплексы были тетраэдрическими (см. рис. 11.4, б), то плоскость ( $MN_2$ ) с атомами N, принадлежащими изобутилендиамину, являлась бы плоскостью симметрии и обуславливала бы отсутствие оптической активности. Экспериментально было обнаружено два энантиомера и, таким образом, подтверждена плоскоквадратная форма этих комплексов [9, 10].

### 11.3. КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 5

На начальном этапе изучения комплексных соединений координационное число 5 считалось почти таким же редким, как и координационное число 3. Кроме того, многие комплексы, которым приписывалось  $KЧ = 5$  по их составу, при тщательном изучении оказывались комплексами с другими координационными числами. Так,  $Cs_3CoCl_5$  и  $(NH_4)_3ZnCl_5$  содержат дискретные тетраэдрические ионы  $[MCl_4]^{2-}$  и отдельно от них лиганд-ионы. Пентафтороалюминат(III) таллия(I) состоит из бесконечных цепей  $-F-AlF_4-F-$  с  $KЧ$  атома алюминия, равным 6. Комплекс состава  $CoCl_2(dien)$  не является пятикоординационным, а представляет собой соль  $[Co(dien)_2][Co^{II}Cl_4]$  с октаэдрическими катионами и тетраэдрическими анионами [11].

Если бы электростатические силы были единственными силами, участвующими в связывании, то пятикоординационные комплексы диспропорционировали бы на четырех- и шестикоординационные частицы [12]:



Так как в комплексных соединениях ковалентное связывание также имеет большое значение, то пятикоординационные комплексы оказываются устойчивыми, хотя эта устойчивость и невелика. Например, в комплексах  $[Ni(pnp)X_2]$ , где  $pnp = Ph_2PCH_2CH_2NRCCH_2CH_2PPh_2$ , атом Ni имеет  $KЧ = 5$ , но при медленном нагревании они превращаются в комплексные соединения  $[Ni(pnp)X]_2[Ni^{II}X_4]$ , которые содержат плоскоквадратные катионы и тетраэдрические анионы [13].

Существует четыре вида стереохимических форм комплексов с  $KЧ = 5$  [14]. Первый вид — это правильная тригональная бипирамида (ТБП). Все пять лигандов должны быть химически одинаковыми, как атомы фтора в  $PF_5$ . Пентахлорокупрат(II)-ион  $[CuCl_5]^{3-}$  — типичный пример этой геометрической формы (рис. 11.5, а) [15]. Экваториальные связи длиннее, чем аксиальные. Это объясняется тем, что  $d_{z^2}$ -орбиталь, направленная к аксиальным лигандам, содержит только один электрон (непаренный электрон в конфигурации  $d^9$ ) [16]; для центральных атомов с конфигурацией  $d^{10}$  длины связей могли бы выравниваться. К сожалению, при попытке выделить комплекс  $[ZnCl_5]^{3-}$  была получена двойная соль  $[Co(NH_3)_6][ZnCl_4]Cl$  [17]. Однако соединение  $[Co(NH_3)_6][CdCl_5]$  было получено; длина аксиальных связей в нем отличается от длины экваториальных связей не более чем на 1% [18].

Второй вид геометрической формы пятикоординационных комплексов — это мало искаженная тригональная бипирамида.

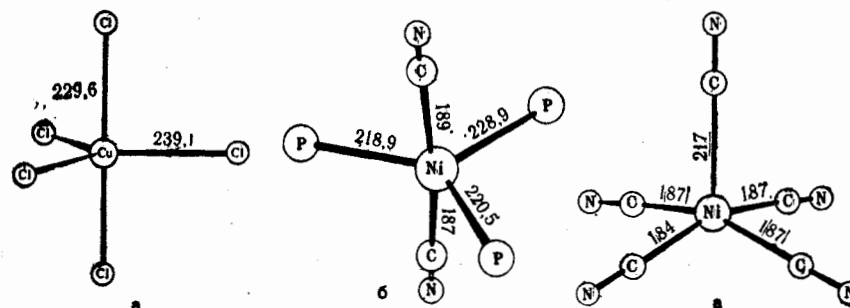


Рис. 11.5. Строение комплексов с  $KЧ = 5$ :

- а — пентахлорокупрат(II)-ион в твердом соединении  $[Cr(NH_3)_6][Cu^{II}Cl_5]$ ;  
 б —  $[Ni\{PPh(OEt)_2\}_3(CN)_2]$  (для фосфорсодержащих лигандов показаны только донорные атомы P);  
 в — пентацианоциклоглобин(II)-ион в твердом соединении  $[Cr(en)_3][Ni^{II}(CN)_5]$



Такую форму часто имеют комплексы с тетраэдрными лигандами, донорные атомы которых занимают одну аксиальную и три экваториальных позиции, как, например в перхлорате циано{трис(3-диметиларсинопропил)фосфин}никеля(II) [19]. Атом металла может находиться точно в экваториальной плоскости, но может и быть вне ее.

Третий вид геометрической формы — это сильно искаженные формы, которые можно рассматривать или как сильно искаженные тригонально-бипирамидальные, или как приближающиеся к квадратно-пирамидальной. На практике наблюдались почти все возможные промежуточные состояния. Примером является дицианотрис(фенилдиэтоксифосфин)никель  $[Ni\{PPh(OEt)_2\}_3(CN)_2]$  (см. рис. 11.5, б) [20].

Четвертый вид — это квадратная пирамида (КП). Если четыре лиганда в плоскости основания одинаковы, то КП является правильной, например, как в пентацианоникколат(II)-ионе  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  (см. рис. 11.5, в) [21]. В соответствии с теорией гибридизации, а также для достижения минимума стерического отталкивания атом металла в квадратно-пирамидальных комплексах должен быть расположен выше плоскости основания. Действительно, до сих пор не были обнаружены соединения, в которых атом металла располагался бы точно в плоскости основания пирамиды.

Приведенные выше четыре вида форм пятикоординационных комплексов являются удобными для их классификации и обсуждения, однако не все соединения хорошо укладываются в эту схему. Геометрические различия между разными искаженными формами невелики, кроме того, и энергетические барьеры, предотвращающие взаимные переходы, малы. Поэтому реальные формы пятикоординационных комплексов — это промежуточные состояния от идеальной ТБП до идеальной КП.

Представляют интерес механизмы взаимного перехода геометрических форм, так как они позволяют интерпретировать протекание многих реакций с участием пятикоординационных комплексов. Для перехода от формы ТБП к форме КП требуются небольшие перемещения лигандов в пространстве (см. разд. 6.2). Так, известны две соли с пентацианоникколат(II)-ионом и содержащими один и тот же центральный атом и бидентатные лиганды катионами. Первая из них  $[Cr(tn)_3][Ni(CN)_5]$  содержит квадратно-пирамидальные анионы [22], вторая —  $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1,5H_2O$  содержит как квадратно-пирамидальные, так и несколько искаженные тригонально-бипирамидальные анионы [21]. В ИК- и КР-спектрах последнего соединения в твердом состоянии проявляется два набора полос, один из которых (отвечающий ТБП) исчезает при полной дегидратации соли [22]. В водном растворе строение иона  $[Ni(CN)_5]^{3-}$ , по-видимому, также квадратно-пирамидальное.

Условия, благоприятствующие образованию каждой из предельных геометрических форм, еще изучены не полностью, однако можно сделать следующие обобщения. С учетом только отталкивания лигандов, которые можно рассматривать как чисто электростатическое, т. е. как отталкивание связывающих пар, можно предполагать, что предпочтительной будет форма тригональной бипирамиды. Поэтому почти все пятикоординационные соединения с неметаллическим центральным атомом, например  $PF_5$ , имеют форму ТБП (при отсутствии неподеленных электронных пар и влияния  $d$ -орбиталей). Следует ожидать, что конфигурации центральных атомов  $d^0$  и  $d^{10}$  должны быть также благоприятными для формы ТБП. При сравнении относительных энергий орбиталей в форме ТБП ( $D_{3h}$ ) и форме КП ( $C_{4v}$ ) (рис. 11.6) видно, что конфигурации  $d^1$ ,  $d^2$  и в большей степени  $d^3$  и  $d^4$  должны быть благоприятны для формы ТБП, поскольку  $e''$ -орбитали ( $D_{3h}$ ) более устойчивы, чем  $e$ -орбитали (КП). Напротив, низкоспиновая  $d^6$ -конфигурация должна благоприятствовать образованию комплекса с формой КП, так

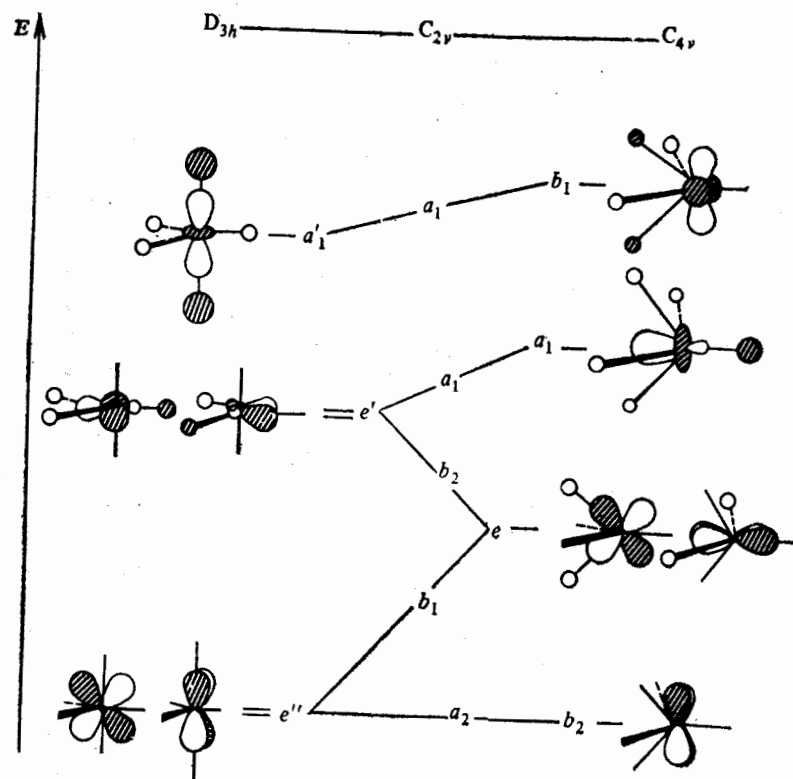


Рис. 11.6. Волновые функции и изменение энергии при псевдовращении лигандов по Берри [23]



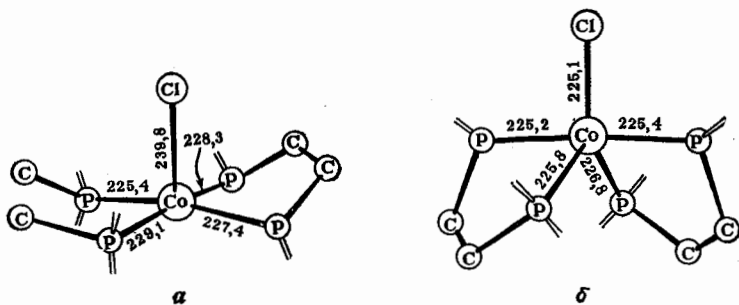


Рис. 11.7. Строение катиона хлороэтиленбис(дифенилфосфин)кобальта(II), содержащегося в красной (а) и зеленой (б) модификациях его твердых солей [24].

Заместители в лигандах не указаны

как его  $e$ -орбитали расположены по энергии ниже, чем  $e'$ -орбитали тригонально-бипирамидального комплекса. Для конфигураций  $d^8$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  порядок устойчивости становится обратным. К сожалению, имеется небольшое число данных для проверки этих обобщений, однако известно, что для центральных атомов с конфигурацией  $d^8$  пятикоординационные комплексы, например,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , имеют форму ТБП. Низкоспиновый  $d^7$ -комплекс  $[\text{Co}(\text{diphos})_2\text{Cl}]^+$  в виде солей кристаллизуется в двух модификациях — красной, содержащей катионы в форме КП, и зеленой, содержащей катионы в форме ТБП (рис. 11.7). Очевидно, что небольшая энергия стабилизации поля лигандов, благоприятствующая форме КП, компенсирует свойственное форме ТБП стерическое преимущество, что позволяет выделить оба комплекса. В растворе обе формы легко переходят одна в другую посредством псевдowращения по Берри или в результате диссоциации с последующей рекомбинацией (см. разд. 6.3).

Ранее было отмечено (см. разд. 6.2), что если центральным атомом является неметалл ( $d^0$ ), то более электроотрицательные лиганды предпочитают аксиальные положения в ТБП. Из метода МО следует, что в комплексах металлов такие позиции электроотрицательных лигандов предпочтительны для большинства  $d^n$ -конфигураций центрального атома [23]. Заметным исключением является конфигурация  $d^8$ , которая предпочитает электроположительные лиганды в вершинных положениях и

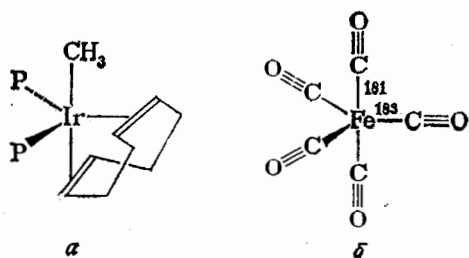


Рис. 11.8. Строение фосфиновых комплексов иридия(I) с группой  $\text{CH}_3$  в аксиальной позиции (а) [23] и комплекса  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  с более короткой аксиальной связью (б)

Таблица 11.2. Длина связей в  $d^8$ -комплексах, имеющих форму ТБП [23]

Комплекс	Связь М—L, пм	
	аксиальная	экваториальная
$[\text{Ni}(\text{phosph})_5]^{2+}$	214	219
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	181	183
$[\text{Co}(\text{CNMe})_5]^+$	184	188
$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	240	243
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	182	180

Таблица 11.3. Длина связей в комплексах, имеющих форму КП [23]

$d^n$	Комплекс	Связь М—L, пм	
		аксиальная	в основании КП
$d^0$	$[\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5]$	198	204
$d^4$	$[\text{MnCl}_5]^{2-}$	258	230
$d^8$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	217	186
$d^{10}$	$[\text{InCl}_5]^{2-}$	242	246
$d^{10}$	$[\text{SbPh}_5]$	212	222

электроотрицательные лиганды в экваториальных, а обычно слабое связывание аксиальных лигандов для  $d^8$ -конфигурации становится сильным. Так, метильная группа находится в аксиальном положении в  $d^8$ -комплексе иридия(I), показанном на рис. 11.8, а, по сравнению с ее обычным экваториальным положением в фосфоранах. Также, в противоположность фосфоранам, аксиальные связи короче экваториальных в  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (см. рис. 11.8, б), однако имеются исключения (табл. 11.2). Не соответствие длин связей и форм комплексов обнаруживается и в более простых комплексах. Например, выше отмечалось, что длины связи в  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$  почти одинаковы. Так как атом  $\text{Cd}^{II}$  имеет конфигурацию  $d^{10}$ , аксиальные связи должны были бы быть длиннее экваториальных, однако в действительности различие в длине связей невелико.

Подобный анализ (аналогичный изложенному в разд. 10.3) предсказывает, что в  $d^8$ -комплексах сильные  $\pi$ -акцепторные лиганды будут предпочитать экваториальное положение. Представленный на рис. 11.9 ряд соединений позволяет проверить

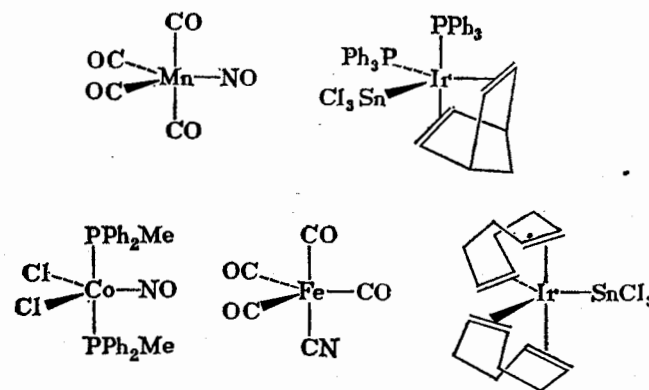
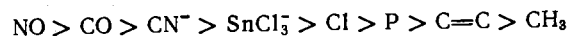


Рис. 11.9. Комплексы в форме ТБП, в которых  $\pi$ -акцепторные лиганды занимают экваториальные позиции [23]

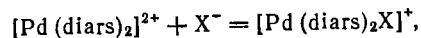
это. Выведенная из рис. 11.9 последовательность эффективных  $\pi$ -акцепторных лигандов:



обнаруживает хорошее соответствие с рядом, данным в разд. 10.5 и обусловленным совершенно другими предположениями.

Для квадратно-пирамидальной геометрической формы с центральными атомами в конфигурации  $d^0-d^6$  и  $d^{10}$  связь, приходящаяся на вершину, должна быть самой прочной, а остальные связи — более слабыми. Как и для комплексов в форме ТБП, конфигурация  $d^8$  отвечает, наоборот, более прочным связям в основании пирамиды, эффективные донорные лиганды (для конфигураций  $d^0-d^6$  и  $d^{10}$ ) обычно стремятся занять вершинное положение; в  $d^8$ -комплексах электроотрицательные лиганды должны предпочитать вершинную позицию. Приведенные в табл. 11.3 длины связей обычно подтверждают эти выводы; исключения наблюдаются редко.

Если пятикоординационный комплекс есть результат добавления пятого, слабо связываемого лиганда к плоскоквадратному комплексу с  $\pi$ -связанными лигандами, например:



то первоначальные, сильно связанные лиганды должны оставаться в одной плоскости с атомом металла, а пятый лиганд  $\text{X}^-$  займет вершинную позицию, что и приведет к форме КП для пятикоординационного комплекса.

Многие полидентатные лиганды определяют геометрию комплекса вследствие их собственных стерических требований. Например, такой тетрадентатный лиганд, как трис(2-диметиламиноэтил)амин  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , образует только пятикоординационные комплексы с формой ТБП (рис. 11.10). По-видимому, полидентатный лиганд без стерического напряжения не может образовать четырехкоординационный тетраэдрический или плоскоквадратный комплекс. Подобными являются также комплексы цинка(II) с трис(2-аминоэтил)амином, занимающим одно аксиальное и три экваториальных положения в ТБП; пятое координационное положение отводится таким лигандам, как тиоцианат- $\text{N}$ -или хлорид-ионы [26, 27].

Известны также квадратно-пирамидальные комплексы с по-

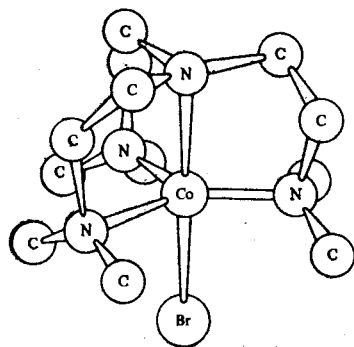


Рис. 11.10. Строение катиона бромотрис(2-диметиламиноэтил)аминокобальта(II) в комплексном соединении  $[\text{Co}\{(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}]\text{Br}$  [25]

Атомы Н не указаны

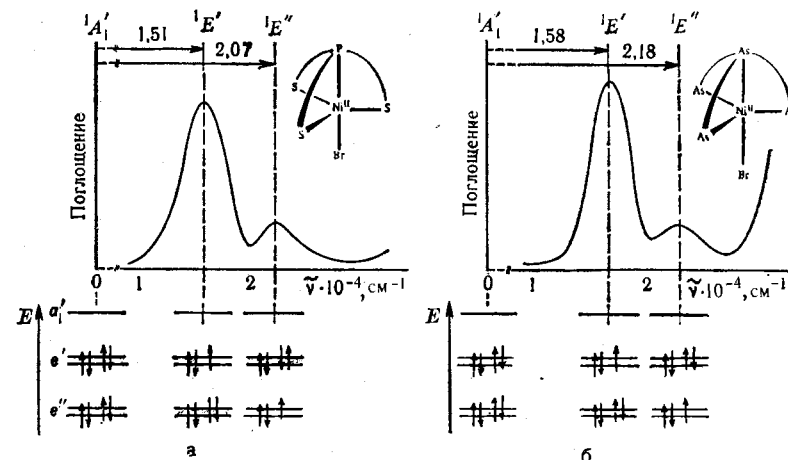


Рис. 11.11. Спектры поглощения бромотрис(метилмеркапто-*o*-фенил)фосфин-никеля(II) (а) и бромотрис(диметиларсино-*o*-фенил)арсин-никеля(II) (б) [14]

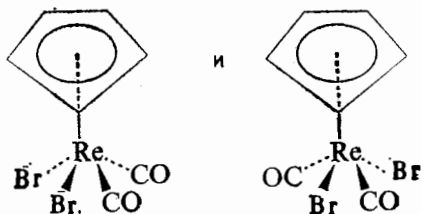
лидентатными лигандами, например *транс*-бис(гидразинкарбонилато- $\text{N}'\text{O}$ )цинк [28]. Есть пятикоординационные комплексы с искаженной геометрической формой, например *транс*-аквабис(8-гидроксихинолин)цинк [29], который имеет строение, промежуточное между формами ТБП и КП.

Пятикоординационные комплексы с центральными атомами в конфигурациях  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  и  $d^8$  могут быть и высоко-, и низкоспиновыми. Магнитная восприимчивость низкоспиновых комплексов такова, как и ожидается по теории, если одна из  $d$ -орбиталей недоступна для заполнения  $d$ -электронами. Таким образом, суммарный спин  $S$  равен 0 (для  $d^8$ ),  $1/2$  (для  $d^7$ ), 1 (для  $d^6$ ) и  $3/2$  (для  $d^5$ ). Участие пятой  $d$ -орбитали в формировании связей с лигандами можно выразить с помощью  $dsp^5$ -гибридизации; форма ТБП возникает вследствие  $d_{z^2}sp^3$ -гибридизации, а форма КП — результат  $d_{x^2-y^2}sp^3$ -гибридизации\*. Предсказания по методу ВС качественно согласуются с данными теории кристаллического поля и метода МО. Последние описывают также энергетические уровни других  $d$ -орбиталей и объясняют высоко- и низкоспиновые состояния комплексов различием в энергии  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей (см. рис. 11.6). Положение этих энергетических уровней можно интерпретировать на основании результатов спектральных измерений. Для некоторых низкоспиновых комплексов межэлектронными отталкиваниями в первом

\* Гибридизация  $dsp^5$  — предельный случай, но не единственный. Можно заменять  $p$ -характер гибридных орбиталей на  $d$ -характер и прийти к той же симметрии. Например,  $d^2sp^3$ -гибридизация также дает форму ТБП, а  $d^4s$ - или  $d^4p$ -гибридизация — форму КП. Реальный вклад  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей в гибридное состояние будет зависеть от энергетических факторов, таких, как энергия промотирования электрона и степень перекрывания образующихся гибридных орбиталей.

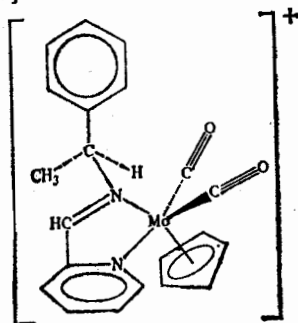
приближении можно пренебречь, а спектры интерпретировать только с использованием простых диаграмм одноэлектронных энергетических уровней (рис. 11.11). Если это отталкивание необходимо учесть, то поступают так, как описано в разд. 10 для октаэдрических комплексов [14, 30].

Для комплексов с КЧ = 5 обнаружены явления геометрической и оптической изомерии. Рассмотрим комплекс  $[Ru\{(CF_3)_2C_2S_2\}CO(PPh_3)_2]$  (рис. 11.12) [31]. Он существует в виде двух изомеров, оранжевого и фиолетового, которые можно выделить кристаллизацией из раствора. У обоих изомеров форма одинакова (КП), но в оранжевом изомере лиганд CO расположен в вершине, а в фиолетовом изомере — в основании пирамиды (вершинная позиция занята одним из лигандов  $PPh_3$ ) [31, 32]. Подобный тип геометрической изомерии обнаружен в металлорганическом комплексе дибромодикарбонил(циклопентадиенил)рений:



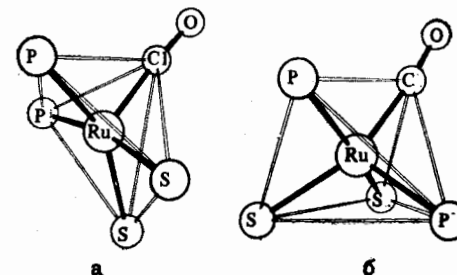
У обоих изомеров циклопентадиенильное кольцо расположено в вершине квадратной пирамиды, а однотипные лиганды находятся в основании, или в *цис*-, или в *транс*-положении [33].

Оптическая изомерия пятикоординационных комплексов встречается реже. Первым обнаруженным экспериментально оптически активным комплексом является катионный комплекс  $Mo^{II}$  с лигандами — шиффовым основанием, циклопентадиенилом и карбонилем [34]:

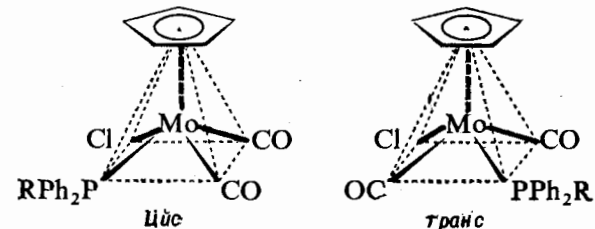


Отметим, что если бы бидентатным лигандом вместо основания Шиффа был этилендиамин, 2,2'-бипиридил или оксалат-ион, то оптическая активность не наблюдалась бы вследствие наличия плоскости симметрии.

Рис. 11.12. Строение оранжевого (а) и фиолетового (б) изомеров комплекса  $[Ru\{(CF_3)_2C_2S_2\} \cdot CO(PPh_3)_2]$   
Заместители в лигандах не указаны



Примером сочетания геометрической и оптической активности могут служить следующие комплексы [35]:



У *цис*-изомера отсутствует плоскость симметрии и, следовательно, он хиральный; *транс*-изомер имеет плоскость симметрии, и он будет ахиральным в отсутствие асимметричного атома углерода в фосфиновом лиганде (подробнее см. разд. 11.4).

#### 11.4. КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 6

Для комплексных соединений наиболее характерно координационное число 6 [36]. Многие металлы образуют почти исключительно шестикординационные комплексы. Например,  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$  в своих комплексах находятся почти всегда в октаэдрическом окружении\*. Именно результаты изучения этой большой серии октаэдрических комплексов  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$  позволили А. Вернеру создать координационную теорию и составили основу почти всех классических работ по комплексным соединениям.

**Искажение идеальной октаэдрической симметрии.** Возможны два вида геометрических искажений в октаэдрических комплексах. Первый вид — это тетрагональное искажение, т. е. удлинение или сжатие октаэдра вдоль одной из осей вращения четвертого порядка (рис. 11.13, а). Этот тип искажения был обсужден ранее при рассмотрении эффекта Яна — Теллера (см. разд. 10.2). Другим видом искажения является удлинение или

\* Центральным атом  $Co^{III}$  образует также тригонально-бипирамидальные комплексы  $[Co(PR_3)_2X_3]$ , а  $Cr^{III}$  — единственный неоктаэдрический комплекс [37, 38].

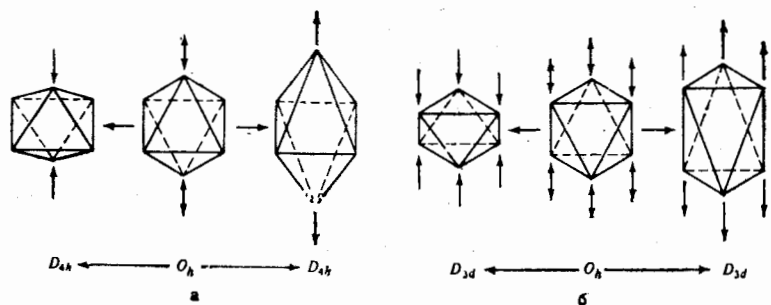


Рис. 11.13. Тетрагональное (а) и тригональное (б) искажения в октаэдрических комплексах

сжатие вдоль одной из четырех осей вращения третьего порядка, проходящих через центры граней октаэдра (рис. 11.13, б). Результатом такого искажения будет тригональная антипризма. Эта последняя координация найдена для одной половины атомов тория в кристалле  $\text{ThI}_2$ , а для другой половины атомов тория обнаружена тригонально-призматическая координация (рис. 11.14). Тригонально-антипризматическая координация обычно не реализуется в комплексах, но она имеет значение для интерпретации структуры ионных кристаллов типа рубина [40].

Здесь можно отметить геометрическую форму, которая фактически не является искажением октаэдрической формы, но имеет пониженную симметрию. При замещении шести монодентатных лигандов в комплексах типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  на бидентатные, например этилендиамин, в образующемся комплексе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  отсутствует плоскость симметрии и, следовательно,

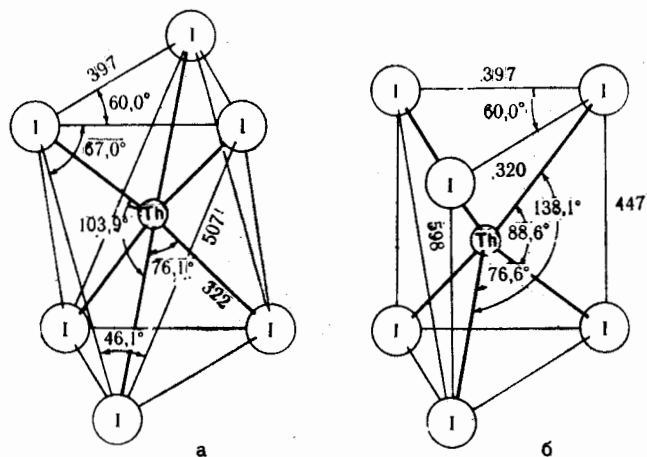


Рис. 11.14. Тригонально-антипризматическое (а) и тригонально-призматическое (б) строение твердого  $\text{ThI}_2$  [39]

тип симметрии понижается от  $O_h$  до  $D_3$ . Для интерпретации спектров поглощения это несущественно (спектр этилендиаминового комплекса идентичен со спектром гексаамминкомплекса), но появляется возможность разделения оптически активных изомеров.

**Тригонально-призматические комплексы.** Большинство шестикоординационных комплексов имеет октаэдрическое строение, но вместе с тем известны комплексы в форме тригональной призмы. В течение многих лет единственными примерами тригонально-призматической координации были кристаллические решетки сульфидов тяжелых металлов, например  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  [1]. В комплексах такая геометрическая форма впервые была установлена для трис(*цис*-1,2-дифенилэтен-1,2-дитиолато)рения  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$  (рис. 11.15) [41].

Впоследствии был хорошо изучен широкий ряд тригонально-призматических комплексов с лигандами типа  $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2$  для рения, молибдена, вольфрама, ванадия, циркония, ниобия и др. [42—46]. Нейтральные комплексы  $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]$  могут быть восстановлены до анионов  $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{v-}$ , где  $v = 1, 2$  или 3. Установлено, что анионы стремятся сохранить тригонально-призматическую форму, но появляются некоторые искажения; угол поворота (в тригональной призме он равен  $0^\circ$ ) возрастает примерно до  $25^\circ$  с увеличением заряда аниона, но не достигает значения  $60^\circ$  для идеального октаэдра [36].

Для объяснения спектральных и полярографических свойств тригонально-призматических комплексов были предложены энергетические диаграммы молекулярных орбиталей [47]. Особенностью строения 1,2-этилендитиолатных или 1,2-дитиолоновых комплексов является короткое расстояние между двумя атомами серы одного хелатного цикла (в свободном лиганде атомы S непосредственно не связаны); оно почти постоянно и составляет около 305 пм, т. е. на 60 пм меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов. Это указывает на большую вероятность возникновения связи S—S, что может стабилизировать тригонально-призматическую форму комплекса. При этом уменьшается угол S—Re—S (на рис. 11.15 он равен  $81^\circ$ , тогда как в правильном октаэдре он составляет  $90^\circ$ ). Если представить, что один из треугольников  $\text{S}_3$  поворачивается на  $60^\circ$  и образует октаэдр, а другие размеры при этом сохраняются, то атомы серы должны удаляться друг от друга;

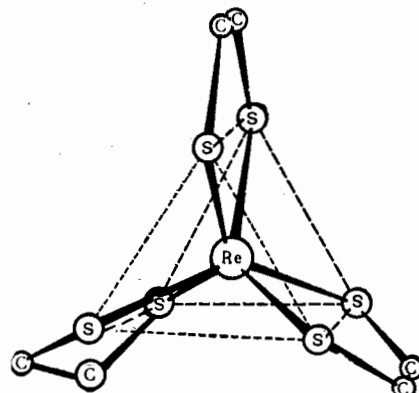


Рис. 11.15. Строение комплекса  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$

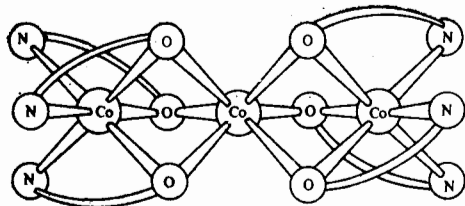


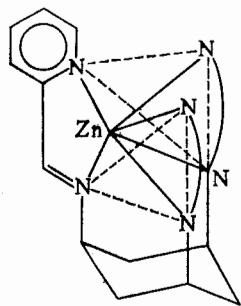
Рис. 11.16. Структура комплекса  $[\text{Co}^{\text{II}}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}_2]^{2+}$  [52].

Атомы Н не указаны

это противоречит опытным данным. Следовательно, тригонально-призматическая форма действительно осуществляется в этих комплексах [36, 48—51].

Известен один комплекс с тригонально-призматической координационной сферой атомов кислорода. В катионе бис{триаминоэтилатокобальт(III)} кобальта(II) донорные атомы лигандов образуют два октаэдрических окружения для  $\text{Co}^{\text{III}}$  и тригонально-призматическое окружение для  $\text{Co}^{\text{II}}$  (рис. 11.16). В этом комплексе тригонально-призматическое окружение центрального атома  $\text{Co}^{\text{II}}$  предпочтительнее формирования третьего октаэдра вследствие сильного межлигандного отталкивания.

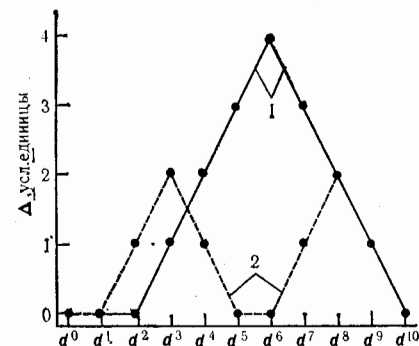
Образованию тригонально-призматической формы комплекса способствует большая жесткость лиганда, например, в следующем комплексе, в котором шесть донорных атомов азота расположены в вершинах тригональной призмы (ее основания показаны пунктиром) [53]:



При тригонально-призматическом окружении энергия СКП всегда меньше, чем при октаэдрическом окружении (рис. 11.17)\*. Соединения  $\text{Zn}^{2+}(d^{10})$ ,  $\text{Mn}^{2+}(d^5)$  и  $\text{Co}^{2+}(d^7)$  имеют, по существу, неразличимые дифрактограммы, что указывает на отсутствие искажений тригонально-призматической формы. Напротив, комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  отличаются от комплексов указанных выше ионов и друг от друга [54]. Как показал рентгеноструктурный анализ, геометрическая форма комплекса  $\text{Ni}^{2+}$  оказалась промежуточной между тригонально-призматической и октаэдрической [56]. На основании рис. 11.17

\* Обсуждение этого и других факторов, влияющих на тригонально-призматическую координацию, дано в [55].

Рис. 11.17. Зависимость разности  $\Delta$  энергии СКП при октаэдрической и тригонально-призматической координации от заселенности  $d$ -подуровня для низкоспиновых (1) и высокоспиновых (2) комплексов [54]



следует ожидать, что стабилизация октаэдрических комплексов должна уменьшаться в следующей последовательности центральных атомов: низкоспиновый  $\text{Co}^{\text{III}}$  — низкоспиновый  $\text{Fe}^{\text{II}}$  —  $\text{Ni}^{\text{II}}$  — высокоспиновый  $\text{Co}^{\text{II}}$  — высокоспиновый  $\text{Mn}^{\text{II}} \approx \text{Zn}^{\text{II}}$ . Этим объясняется тригонально-призматическая форма комплексов  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , малое искажение формы комплексов  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и сильное искажение для комплекса  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , геометрическая форма которых приближается к октаэдрической [57].

**Геометрическая изомерия октаэдрических комплексов.** Существует два возможных для октаэдрических комплексов типа *цис-транс*-изомерии [58]. Первый тип характерен для комплексов типа  $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ , в частицах которых лиганды А могут быть расположены либо по одну сторону от центрального атома (*цис*-изомер), либо — по разные стороны (*транс*-изомер), что показано на рис. 11.18, а, б. Известно очень большое число таких комплексов; интерес к ним в последнее время объясняется их хорошими индикаторными свойствами, которые позволяют изучать влияние пониженной симметрии на переходы в электронных спектрах.

Для комплексов типа  $[\text{MA}_3\text{B}_3]$  возможна *гран-ос*-изомерия. В *гран*-изомерах лиганды одного типа занимают вершины треугольной грани октаэдра, а в *ос*-изомерах эти же лиганды находятся в трех соседних позициях так, что два лиганда оказываются по разные стороны от центрального атома и на одной оси с ним (рис. 11.18, в, г)\*. *Гран-ос*-изомеры образуются

\* Применение приставок *цис*- (вместо *гран*-) и *транс*- (вместо *ос*-) является неправильным.

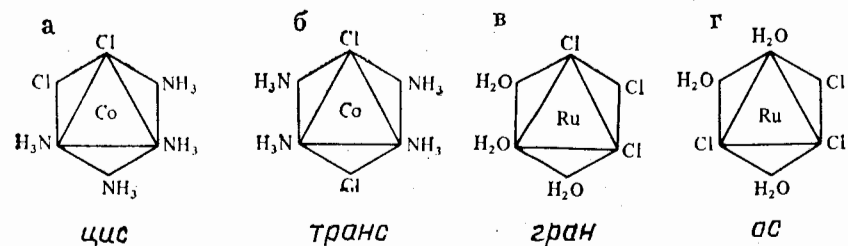


Рис. 11.18. Примеры *цис*- и *транс*-изомеров (а, б) и *гран*- и *ос*-изомеров (в, г)

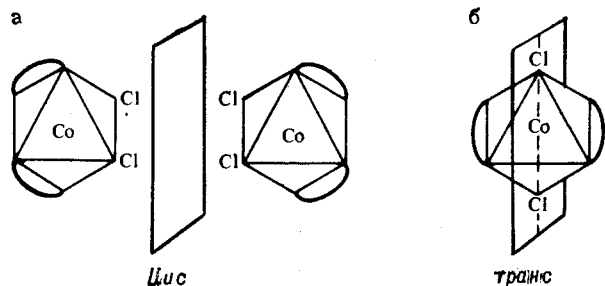


Рис. 11.19. Энантиомеры *цис*-изомера (а) и оптически неактивный *транс*-изомер (б) комплекса с двумя хелатными циклами

значительно меньшим числом комплексов, чем *цис* — *транс*-изомеры. Помимо представленного, можно указать еще несколько соединений этого типа:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Rh}(\text{MeCN})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  и др. [59]. При увеличении числа разных лигандов в комплексе возрастает и число возможных изомеров. Так, для комплекса  $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{I}(\text{Br})\text{Cl}(\text{NO}_2)]$  можно ожидать пятнадцать геометрических изомеров, каждый из которых должен разделяться на два оптических изомера. Предложено много способов подсчета числа изомеров, в том числе и с помощью ЭВМ [60—65].

**Оптическая изомерия октаэдрических комплексов.** Выше указывалось, что у части комплексов с тремя хелатными циклами, например  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , отсутствует плоскость симметрии. Такие комплексы могут существовать в двух оптически активных формах или как их рацематная смесь. Критерием отсутствия плоскости симметрии и, следовательно, наличия оптической изомерии является несовместимость в пространстве оптических изомеров (при любых их поворотах).

Для возникновения оптической изомерии комплекс не обязательно должен содержать три хелатных цикла, иногда достаточно и двух (рис. 11.19). Если два оставшихся координационных места занимают одинаковые монодентатные лиганды, то возможны два геометрических (*цис*- и *транс*-) изомера. У *транс*-изомера имеется три внутренних плоскости симметрии, поэтому он оптически неактивен, а *цис*-изомер оптически активен. В принципе все хелатные циклы можно заменить на монодентатные лиганды либо трех видов (комплекс *цис*- $[\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2]$ ), либо шести видов (комплекс  $[\text{MABCDEF}]$ ); комплексы обоих типов будут оптически активными. Существует и много других способов размещения различных комбинаций моно- и полидентатных лигандов. На практике, однако, разделение оптических изомеров ограничено комплексами с хелатными циклами, поскольку они обеспечивают дополнительную стабилизацию комплекса (см. разд. 11.9). Нехелатные комплексы трудно синте-

зировать и при большом числе геометрических изомеров трудно разделять.

Для разделения рацематной смеси энантиомеров разработаны различные физико-химические методы [66, 67]. Оптически активные катионы в присутствии также оптически активных анионов (тарtrat-ион,  $\alpha$ -бромокамфора,  $\lambda$ -сульфонат-ион, комплексные анионы) образуют диастереоизомеры с различной растворимостью (или с различиями в других свойствах), что способствует их разделению. Для разделения анионов используются протонированные формы оснований типа стрихнина или бруцина. Труднее поддаются разделению оптически активные нейтральные частицы. Для разделения асимметричных комплексов можно использовать их лучшую экстрагируемость в асимметричные растворители, а также более эффективную адсорбцию из раствора на силикагеле или сахаре либо из газовой фазы на хроматографических колонках и др. [68].

**Абсолютная конфигурация комплексов.** Определение абсолютного пространственного расположения атомов в асимметричном комплексном соединении является основной проблемой структурной химии. Невозможно определить абсолютную конфигурацию соединения только на основании направления вращения оптическим изомером плоскости поляризованного света\*, хотя некоторую информацию о строении получить можно с помощью анализа вращательных свойств энантиомеров. Вернер предложил способ распознавания относительных конфигураций: если два оптически активных соединения А и В имеют по два энантиомера А, А' и В, В' и образуют с оптически активным разделяющим реагентом С диастереоизомеры состава АС, А'С и ВС, В'С, то наименее растворимые диастереоизомеры будут иметь аналогичные конфигурации. Так, если А'С и В'С наименее растворимы, то их конфигурации подобны. С современных научных позиций это положение формулируется так: если менее растворимые диастереоизомеры, образованные энантиомерами двух различных ионов с разделяющим противоионом, изоморфны, то эти диастереоизомеры имеют подобные относительные конфигурации [69]. Этот способ можно применять для определения подобия конфигураций комплексов, но нельзя использовать для определения абсолютной конфигурации частиц комплексов.

Рассмотрим способы обозначения абсолютных конфигураций. Наиболее простой из них — это обозначение энантиомеров согласно направлению вращения плоскости поляризации света: знаком (+), или символом *d*, и знаком (—), или *l*, причем *d*-изомер вращает плоскость поляризованного света слева направо, а *l*-изомер — справа налево. Однако такие обозначения не всегда удобны при рассмотрении генетической связи между соединениями. Известны случаи, когда *d*-реагент дает *l*-продукт и по строению последнего нельзя делать выводы о строении реагента.

Более совершенный метод обозначения изомеров — система Фишера. В соответствии с системой Фишера для органических соединений можно произвольно приписать изомеру (+)- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  *D*-конфигурацию и сравнивать с ним другие частицы. Если их пространственное строение подобное, то это *D*-изомеры, а если оно отлично от *D*- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , то это *L*-изомеры соответствующих комплексов. Следует иметь в виду, что прописные буквы *D* и *L* не обозначают правое или левое вращение плоскости поляризации, а указывают

\* Например, известно, что энантиомеры  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ , вращающие поляризованный луч, соответствующий *D*-линии в спектре натрия, в одном и том же направлении, имеют противоположные абсолютные конфигурации, т. е. являются зеркальными отражениями друг друга (без учета различия центральных атомов).



на подобие строения данной частицы и эталона или на различное строение изомеров одного и того же состава.

Было также предложено классифицировать комплексы с тремя хелатными циклами, являющиеся наиболее распространенными оптически активными соединениями, по типу спирали, образующейся при повороте комплекса вокруг оси вращения третьего порядка [70]. Если образуется правая спираль, то изомер называют  $\Delta$ -изомером, а его зеркальное отображение —  $\Lambda$ -изомером:

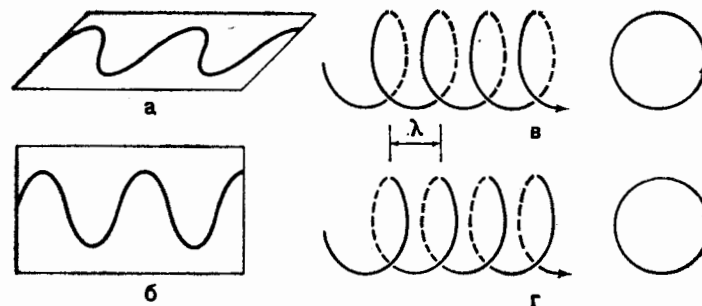
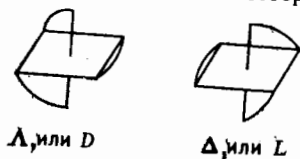


Рис. 11.21. Примеры поляризации светового луча:

а — линейная горизонтальная; б — линейная вертикальная; в — круговая левая; г — круговая правая

Если через раствор, содержащий оптически активные молекулы одной из двух энантиомерных конфигураций, пропускать плоскополяризованный свет, то световой луч будет вращаться вправо или влево. Удельное оптическое вращение  $[\alpha]$  и молярное оптическое вращение  $[\Phi]$  при фиксированной длине волны  $\lambda$  и температуре  $t$  определяются выражениями

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l\rho} \quad \text{и} \quad [\Phi]_{\lambda}^t = \frac{M[\alpha]_{\lambda}^t}{100} \quad (11.1)$$

где  $\alpha$  измеряется в градусах;  $l$  — длина пути светового луча в оптически активной среде, дм;  $\rho$  — концентрация, г/мл;  $M$  — молярная масса оптически активного вещества, г/моль.

Оптическое вращение возникает вследствие неодинакового преломления света с левой и правой круговой поляризацией. В плоскополяризованном свете электрический вектор колеблется только в одной плоскости (рис. 11.21, а, б). Световой луч можно разложить на две круговые поляризованные компоненты равной интенсивности, вращающиеся в противоположных направлениях, причем электрический вектор проходит для каждой длины волны один оборот (рис. 11.21, в, г). Вращение плоскополяризованного светового луча возникает вследствие того, что асимметричные молекулы среды имеют различные показатели преломления,  $n_l$  и  $n_d$ , для света с левой и правой круговой поляризацией. Две компоненты взаимодействуют различным образом со средой и смещаются по фазе; при их рекомбинации плоскость поляризации света поворачивается на угол  $\alpha$  от первоначального направления (рис. 11.22).

Если оптическое вращение измеряется в области спектра, далекой от области полос поглощения исследуемого вещества, то единственным влияющим фактором будет разность показателей преломления. Однако следует учитывать также, что удельное вращение зависит от длины волны применяемого света, которую всегда следует устанавливать. Если используется  $\lambda = 589$  нм ( $D$ -линия спектра натрия), то удельное вращение обозначается как  $[\alpha]_D$ , или

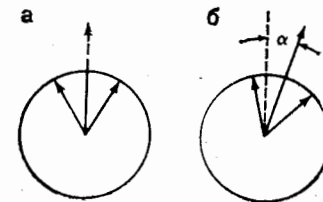


Рис. 11.22. Схема правого вращения плоскости поляризации света при адекватном (а, вход луча в среду) и неадекватном (б, выход луча из среды) вращении светового луча с круговой поляризацией

Синтез очень стереоспецифичен, и образуется только один изомер (см. ниже). Он идентифицируется как  $\Delta$ - (или  $L$ -) изомер. Поскольку известна абсолютная конфигурация окружения асимметричного атома углерода в  $l$ -пропилендиамине, то легко устанавливается и абсолютная конфигурация комплекса. Этот метод особенно эффективен для изучения строения природных  $L$ -аминокислот и их аналогов (аланина, глутамата и др.).

Для нахождения абсолютных конфигураций широко используются два метода оптического анализа: дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД) [68, 72, 73]. При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом (а именно электрического вектора света с электронами вещества) в среде возникают наведенные диполи и в результате наблюдается преломление света, измеряемое показателем преломления  $n$ .

Если все молекулы исследуемого вещества симметричны и не поглощают свет, то при прохождении его через среду единственным эффектом будет уменьшение скорости распространения света (по сравнению с вакуумом).

В той части спектра, где данное соединение прозрачно, показатель преломления относительно постоянен. Однако в области полосы поглощения света исследуемым веществом коэффициент  $n$  резко меняется (рис. 11.20).

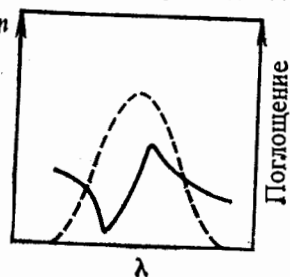


Рис. 11.20. Изменение показателя преломления  $n$  соединения в области полосы поглощения (ограничена пунктирной линией) [74]

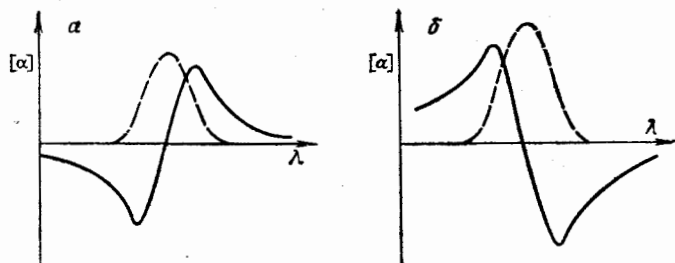


Рис. 11.23. Кривые ДОВ [74]:

*a* — положительный эффект Коттона; *b* — отрицательный эффект Коттона  
Пунктирной линией показана полоса поглощения

$[\alpha]_{589}^*$ . При измерении в области полосы поглощения левовращающего комплекса возрастает изменение удельного вращения, так как сильно изменяются показатели преломления  $n_l$  и  $n_a$ . В результате удельное вращение снижается до минимума, проходит через нуль при максимальном поглощении и быстро возрастает до максимума. Зависимость удельного или молярного оптического вращения от длины волны называется дисперсией оптического вращения (ДОВ), а резкое изменение направления вращения на обратное в области полосы поглощения для левовращающего комплекса называется положительным эффектом Коттона\*\* (рис. 11.23). Если комплекс был правовращающим, то эффект меняется на обратный (отрицательный эффект Коттона).

Кривые ДОВ, подобные показанным на рис. 11.23, позволяют определять абсолютную конфигурацию частиц. Например,  $\Delta$ -конфигурация *D*-энантиомеров трех комплексов (рис. 11.24), имеющих подобные спектры ДОВ, одинаковы, что подтверждено методом дифракции рентгеновых лучей.

\* Так как *D*-линия спектра натрия используется очень часто, нижний индекс в этом случае часто опускают, но всегда указывают для других длин волн.

\*\* По фамилии французского физика Эме Коттона, открывшего явление кругового дихроизма (1896).

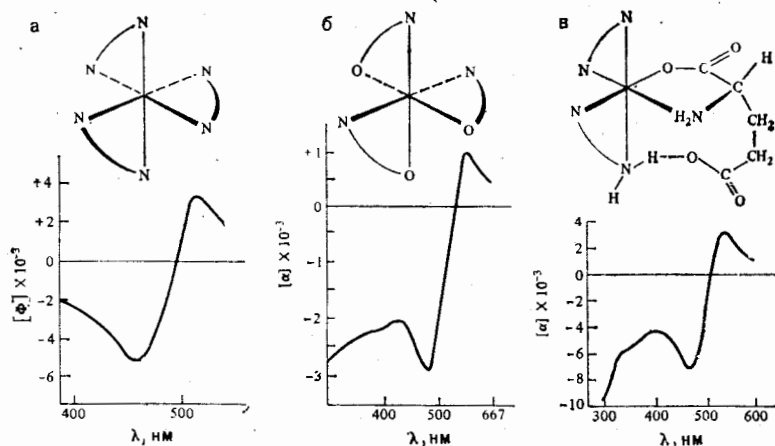


Рис. 11.24. Кривые ДОВ для  $D = [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (*a*),  $D = [\text{Co}(\text{L-ala})_3]$  (*b*) (*L-ala* — *L*-аланин) и  $D = [\text{Co}(\text{en})_2(\text{glu})]^+$  (*c*) ( $\text{glu}^{2-}$  — анион *L*-глутаминовой кислоты)

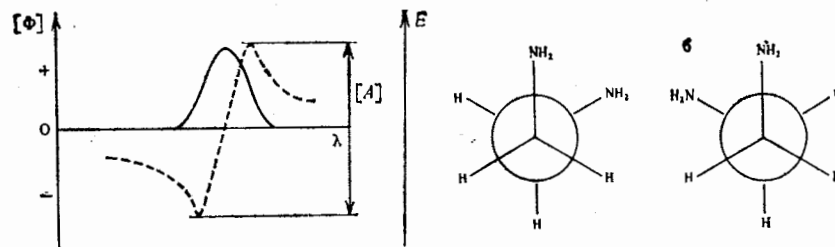


Рис. 11.25. Кривые ДОВ (1) и КД (2) для свободного асимметричного хромофора [74]

Рис. 11.26. *Гаш*-конформеры этилендиамина:  
*a* — правый (*g*); *b* — левый (*l*)

Резкое изменение показателей преломления вблизи максимума полос поглощения приводит к разности поглощения двух круговых поляризованных компонент светового луча. Разность молярных показателей поглощения света с левой и правой круговой поляризацией ( $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_a$ ) называется круговым дихроизмом (КД), который тесно связан с кривыми ДОВ и спектром поглощения комплекса. На рис. 11.25 показана кривая КД как зависимость  $\Delta\epsilon$  от длины волны  $\lambda$ ; знак величины  $\Delta\epsilon$  совпадает со знаком эффекта Коттона (в данном примере положительным). Молярная амплитуда кривой ДОВ определяется отношением  $[A] = 40,28\Delta\epsilon$  для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в насыщенных карбонилсодержащих органических соединениях. Ширина полосы КД на полувысоте амплитуды равна  $\Delta\nu = 0,925 (\nu_{\text{макс}} - \nu_{\text{мин}})$ , где  $\nu_{\text{макс}}$  и  $\nu_{\text{мин}}$  — частоты, соответствующие максимуму и минимуму на кривой ДОВ. Длина волны экстремума кривой КД почти точно совпадает с длиной волны экстремума для спектра поглощения (ср. рис. 11.23, *a* и 11.25). Так как КД имеет место только в пределах полосы поглощения, то кривые КД несколько легче интерпретировать, чем кривые ДОВ, которые могут осложняться перекрыванием разных полос поглощения.

**Стереоселективность и конформация хелатных циклов.** Помимо асимметрии октаэдрических комплексов, имеющих три хелатных цикла, возможна также асимметрия и в лиганде. Например, *гаш*-конформация, которую принимает этилендиамин при образовании связи с металлом, является, по существу, асимметричной (рис. 11.26), и в принципе его можно было бы разделить на два энантиомера, если бы не существовало низкого энергетического барьера рацемизации. При присоединении хелатообразующего лиганда к металлу асимметрия *гаш*-формы сохраняется, однако эти два энантиомера могут еще взаимопревращаться друг в друга через образование промежуточного плоского конформера при очень малой затрате энергии (рис. 11.27). Таким образом, хотя возможно изобразить два оптических изомера такого комплекса, как  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ , на практике выделить их оказывается невозможным [75].

Если в одном комплексе имеется два или больше циклов, то они могут взаимодействовать друг с другом, и следует ожидать, что вследствие ослабления межатомных отталкиваний некоторые конформации будут стабилизиро-

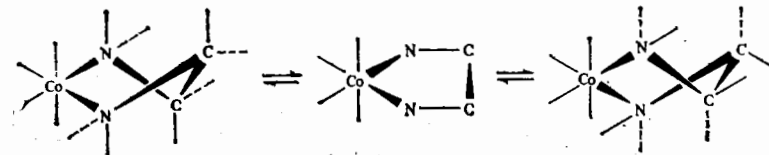


Рис. 11.27. Схема взаимного превращения *гаш*-конформеров пятичленного цикла этилендиамин-кобальт через образование промежуточного плоского (полностью заслоенного) конформера

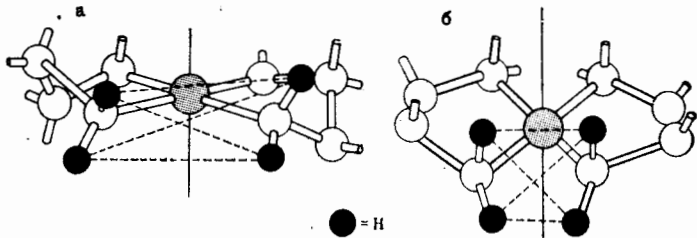


Рис. 11.28. Конформеры бис(хелатных) плоскоквадратных комплексов [76]: а — форма Мδδ; б — форма Мλλ. Указанные атомы водорода иллюстрируют отталкивание между циклами (остальные атомы Н не показаны)

ваны. Например, для плоскоквадратного комплекса, содержащего два хелатообразующих лиганда этилендиамин, следует ожидать образования трех форм Мδδ, Мλλ и Мδλ. У первых двух форм отсутствует плоскость симметрии, форма Мδλ является мезо-формой. Показано [58, 76], что формы Мδδ и Мλλ должны преобладать по сравнению с мезо-формой, поскольку в последней велико Н—Н-отталкивание между двумя циклами (рис. 11.28). Считается, что энантиомерные формы Мδδ и Мλλ приблизительно на 4 кДж/моль устойчивее, чем мезо-форма.

Для октаэдрических трис-хелатов следует ожидать существования четырех форм Мδδδ, Мδδλ, Мδλλ и Мλλλ. Все они будут оптически активными, так что для такого комплекса должно быть восемь различных изомеров. Как правило, их обнаруживается значительно меньше, обычно только два. Стереоселективность легче всего изучать при использовании оптически активного лиганда, например пропилендиамина. В пятичленном хелатном цикле заместитель СН<sub>3</sub> может занимать два положения — параллельно оси или в экваториальной плоскости. Все другие заместители будут вынуждать цикл принять конформацию, в которой заместитель СН<sub>3</sub> находится в экваториальной плоскости (рис. 11.29). В результате (–)-пропилендиамин образует связи преимущественно как λ-лиганд, а (+)-пропилендиамин — как δ-лиганд. Это уменьшает ожидаемое число изомеров до четырех: Δ-Мδδδ (D-Мδδδ), Δ-Мλλλ (D-Мλλλ), Δ-Мδδδ (L-Мδδδ), Δ-Мλλλ (L-Мλλλ), где Δ, Δ, D и L относятся к абсолютной конфигурации комплексов по отношению к Δ-(+)<sub>539</sub>[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (т.е. D — энантиомер, см. рис. 11.24). В типичной реакции, как, например, окислении хлорида кобальта(II) в присутствии рацематного пропилендиамина, были выделены только два изомера: D-[Co(+pn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> и L-[Co(–pn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>.

Неодинаковая устойчивость различных изомеров связана с предпочтительным расположением хелатных циклов вокруг атома металла. Так, для (+)-пропилендиамина (который образует δ-хелат) преобладающей будет форма левой спирали. При таком расположении различные отталкивания в комплексе минимальны. Этот изомер называют параллельным изомером, поскольку связи С—С параллельны оси третьего порядка комплекса (рис. 11.30, а).

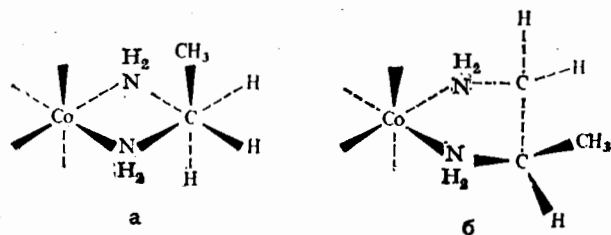
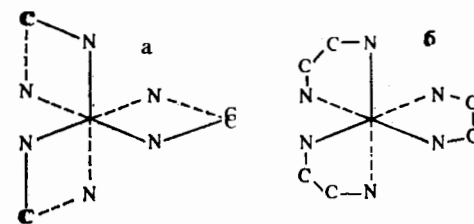


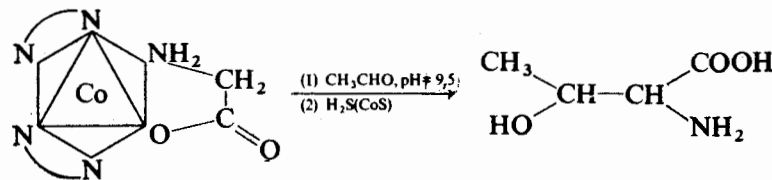
Рис. 11.29. Хелатный пятичленный цикл пропилендиамин-кобальт: а — δ-конформер с аксиальной группой СН<sub>3</sub>; б — λ-конформер с экваториальной группой СН<sub>3</sub> (два атома С, входящие в цикл, совмещены как в проекциях Ньюмена)

Рис. 11.30. Параллельный (а) и наклонный (б) конформеры для D- (или Λ-)изомера трис(диамин)-комплекса



Альтернативный изомер, в котором лиганды образуют около атома металла правую спираль, известен как наклонный изомер, потому что связи С—С наклонены к оси третьего порядка (рис. 11.30, б). Энергия взаимодействия атомов водорода при межцикловом отталкивании, равная нескольким килоджоулям на моль, стабилизирует параллельный изомер [77].

В заключение отметим принципиальную возможность стереоспецифического синтеза органических соединений с использованием оптически активных комплексных соединений [78]. С помощью такого синтеза можно будет получать, например, L-аминокислоты типа лизина, которого в значительной степени не хватает во многих основных продуктах питания. Координация ахиральной молекулы глицина с атомом переходного металла активирует α-атом углерода, что способствует его замещению. Если переходный металл является частью асимметричной молекулы, то обсужденные выше предпочтительные конформации могут обусловить образование кинетически контролируемой конфигурации продукта. До сих пор на практике в широких масштабах это не реализовано. Однако удалось осуществить синтез L-треонина по следующей реакции:



Выход L-треонина составил 58 %.

## 11.5. КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ ВЫШЕ 6

**Координационное число 7.** Оно не типично для комплексных соединений. Относительную неустойчивость комплексов, несмотря на наличие дополнительной энергии связи седьмого лиганда, можно объяснить тем, что эта энергия компенсируется за счет увеличения отталкивания лигандов, ослабления связей металл—лиганд и низкой энергией СКП. Координационному числу 7 соответствует три вида координационных полиэдров: пентагональная бипирамида (такую же форму имеет IF<sub>7</sub>, см. рис. 6.12), одношапочный октаэдр (седьмой лиганд находится над треугольной гранью), и одношапочная тригональная призма (седьмой лиганд находится над прямоугольной гранью). Примерами таких форм являются соответственно комплексы [FeL(NCS)<sub>2</sub>], где L — 2,13-диметил-3,6,9,12,18-пентаазабицикло[12.3.1]октадека-1(18),2,12,14,16-пентаен с пятью донорными атомами N в плоскости, [Ho(H<sub>2</sub>O)L'<sub>3</sub>], где L' — O, O-бидентатный лиганд дифенилпропандионат(1–), занимающий октаэдрические позиции, и [NbF<sub>7</sub>]<sup>2–</sup>.

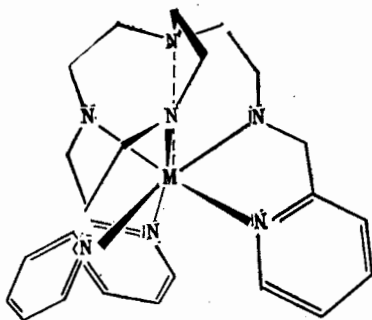


Рис. 11.31. Структура семикоординатных комплексов  $[ML]^{2+}$ , где  $L = N'(CH_2CH_2N=CHC_5H_4N)_3$ . Длинная связь  $M-N'$  показана пунктиром.

В этих и подобных комплексах наличие полидентатных лигандов благоприятствует координационному числу 7. Так, в первом из приведенных выше примеров пятидентатный лиганд  $L$  является макроциклом, и все атомы азота расположены и в нем, и в образующемся комплексе в одной плоскости, а два лиганда  $NCS^-$  достраивают форму молекулы комплекса до пентагонально-бипирамидальной. Известен даже ряд комплексов, в которых седьмую связь точнее следует назвать «антисвязью». На рис. 11.31 показан пример такого комплекса —  $[ML]^{2+}$ , где  $M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$  и  $L$  — семидентатный лиганд  $N'(CH_2CH_2N=CHC_5H_4N)_3$ . Аминный атом  $N'$  находится вне октаэдра (образует «шапку»), и его электронная плотность направлена к  $t_{2g}$ -орбиталям, которые уже содержат шесть электронов центрального атома (см. рис. 10.18). Между этими электронами и неподеленной парой атома  $N'$  возникает отталкивание, и эта седьмая связь  $M-N'$  становится длиннее (280—340 пм), чем остальные шесть связей  $M-N$  (230 пм). Приближение аминного атома  $N'$  к атому  $M$  затрудняется также вследствие жесткости скелета всего лиганда. Изомерия для комплексов с  $KЧ = 7$  пока не обнаружена, хотя комплексы, подобные изображенному на рис. 11.31, должны быть оптически активными.

**Координационное число 8.** Его также нельзя считать типичным для комплексных соединений.

Для образования комплекса с  $KЧ = 8$  важны два фактора. Во-первых, размеры катиона металла должны быть достаточно большими для того, чтобы разместить вокруг себя восемь лигандов, которые не могут быть, следовательно, слишком объемными. Для переходных металлов 4-го периода известно сравнительно немного восьмикоординатных комплексов. Наоборот, большое число их обнаружено для лантаноидов и актиноидов, а также для циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. Обычными донорными атомами являются углерод, азот, кислород и фтор. Во-вторых, металл должен иметь высокую степень окисления, в противном случае образование лигандами восьми  $\sigma$ -связей с атомом металла в низкой степени окисления привело бы к избытку электронной плотности на нем. Таким образом, атомы металлов должны иметь электронные конфигурации с небольшим числом электронов ( $d^0, d^1$  и  $d^2$ ).

Для комплексов с  $KЧ = 8$  возможны следующие координационные полиэдры. Наиболее правильный из них (куб) не был обнаружен в дискретных комплексах, но встречается в кристаллических решетках, подобных  $CsCl$ . Двумя другими формами являются додекаэдр и квадратная антипризма. Обе эти формы можно считать искажениями простого куба, в результате чего уменьшается отталкивание лиганд—лиганд (рис. 11.32). Известны и другие формы (треугольно-двухшапочная тригональная призма с симметрией  $D_{3h}$ , прямоугольно-двухшапочная тригональная призма с симметрией  $C_{2v}$ ), но указанные выше формы являются наиболее важными.

В рамках метода ВС образование додекаэдра может происходить вследствие  $d^4sp^3$ -гибридизации, а образование квадратной антипризмы —  $d^4sp^3$ - или  $d^5p^3$ -гибридизации. Необходимости участия четырех или пяти  $d$ -орбиталей в гибридизации объясняются указанными выше  $d^0, d^1$ - и  $d^2$ -конфигурации центральных атомов в комплексах с  $KЧ = 8$ .

Теория кристаллического поля и метод МО дают такую энергетическую диаграмму образования комплексов в форме квадратной антипризмы и додекаэдра, в которой невырожденный, самый низкий по энергии уровень предназначен для  $d$ -электронов металла, а оставшиеся четыре  $d$ -орбитали служат для образования связей с лигандами (рис. 11.33). Энергии стабилизации поля лигандов для обеих форм сравнимы между собой, и выбор между этими формами затруднен. В принципе должно существовать много геометрических и (или) оптических изомеров для восьмикоординатных комплексов, но ни один тип изомерии до настоящего времени обнаружен не был.

**Координационные числа выше 8 [80, 81].** Известно небольшое число комплексов с  $KЧ > 8$ . Некоторые кристаллические решетки соответствуют координационному числу 12. Дискретные девятикоординатные комплексы редки, в качестве примера можно назвать аквакомплексы некоторых лантаноидов  $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$  и гидридные комплексы  $[MH_9]^{2-}$ , где  $M = Th$  или  $Re$ . В последних лиганды располагаются в

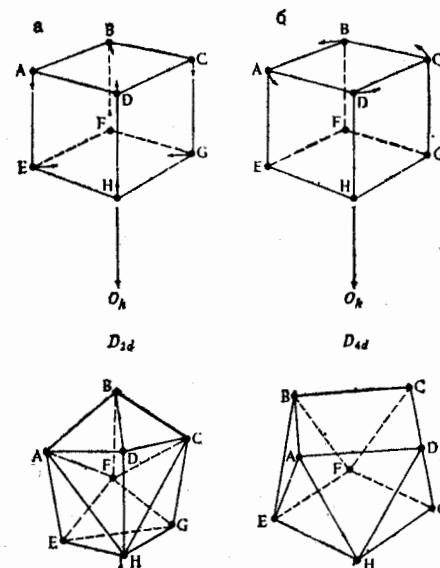


Рис. 11.32. Схема образования додекаэдра (а) и квадратной антипризмы (б) при искажении куба

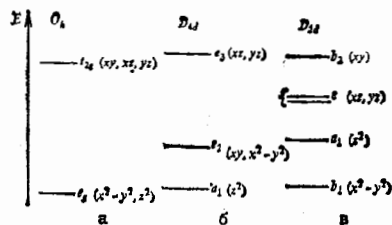


Рис. 11.33. Диаграмма энергетических уровней для восьмикоординационных комплексов в форме куба (а), квадратной антипризмы (б) и додекаэдра (в) [79]

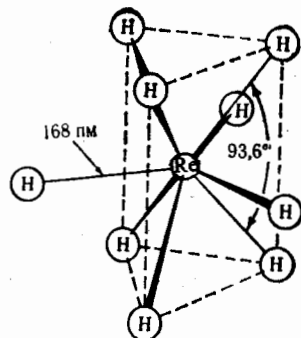


Рис. 11.34. Строение комплекса  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  [82]

вершинах и под каждой прямоугольной гранью тригональной призмы (рис. 11.34).

Описано небольшое число десятикоординационных комплексов, причем для них чаще встречается форма двухшапочной квадратной антипризмы, например, в кристаллической решетке ацетата урана (IV) [83]. Интересна форма иона  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ ; атом Ce (КЧ = 10) и 5 атомов N (не донорные) находятся в вершинах тригональной бипирамиды, а каждый лиганд  $\text{NO}_3^-$  является бидентатным за счет атомов кислорода [84]. Точно установлено, что КЧ = 12 осуществляется в ионе  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , геометрической формой которого является икосаэдр с расположением донорных атомов кислорода бидентатных лигандов  $\text{NO}_3^-$  в вершинах полиэдра [85].

### 11.6. ИЗОМЕРИЯ СВЯЗЕЙ

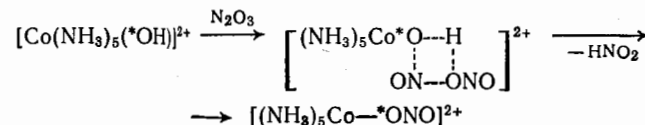
Кроме геометрической и оптической изомерии, существует другой тип изомерии, который в неорганической химии приобретает все большее значение. Этот тип изомерии обусловлен наличием лигандов, способных образовывать связи через разные донорные атомы\*. Впервые такой тип изомерии был обнаружен Йёргенсенем, современником Вернера. Исходя из комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , были получены красный и желтый изомеры комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ , причем в первом из них лиганд  $\text{NO}_2^-$  координирован через атом кислорода ( $\text{Co}-\text{ONO}^-$ , нитрито-комплекс), а во втором — через атом азота ( $\text{Co}-\text{NO}_2^-$ , нитро-комплекс). Подтверждением того, что желтый комплекс содержит связь  $\text{Co}-\text{N}$ , служит желтая окраска таких комплексов, как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , в которых

\* Такие лиганды называют амбидентатными. Приставка амби- от лат. *ambi* — кругом, вокруг. — Прим. ред.

лиганды координированы через атом N. Красную окраску имеют другой изомер и комплексы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ , содержащие связи  $\text{Co}-\text{OH}_2$  и  $\text{Co}-\text{ONO}_2^-$ . Таким образом, Йёргенсен задал до развития спектральных методов анализа сделал правильные выводы о связях в комплексах по их окраске.

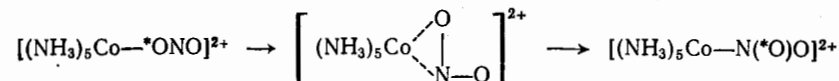
Красный нитрито-изомер комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$  менее устойчив и медленно превращается в желтый нитро-изомер. Переход ускоряется при нагревании или под действием хлороводородной кислоты. Фотометрическое измерение скорости превращения красного изомера в желтый показало, что этот процесс перехода является реакцией первого порядка, как это и ожидается для внутримолекулярных перегруппировок (в данном случае — изменение вида донорного атома лиганда  $\text{NO}_2^-$ ), хотя для точного доказательства недостаточно результатов одного метода анализа [86].

Изучая механизм получения красного нитрито-комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ , авторы работы [87] установили, что образование продукта протекает без разрыва связи  $\text{Co}-\text{OH}^-$  в исходном комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ , в котором лиганд  $\text{OH}^-$  содержал изотоп кислорода-18:

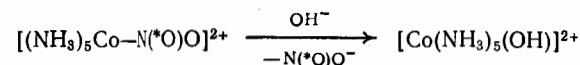


(пунктирными линиями обозначены образование и перегруппировка связей в промежуточном комплексе).

При нагревании образуется желтый нитро-изомер в результате внутримолекулярной перегруппировки:



Меченый кислород в виде иона  $\text{N}(^*\text{O})\text{O}^-$  полностью удаляется из желтого комплекса при обработке раствором щелочи:



Результаты изучения этих превращений подтвердили правильность вывода Йёргенсена о природе красного и желтого изомеров комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ .

Известно много других примеров нитро — нитрито-изомерии для комплексов  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Нитрито-изомеры всех этих комплексов, кроме комплексов  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , легко превращаются в устойчивые нитро-изомеры [88, 89].

Изомерия связи обнаружена и в тиоцианатных комплексах. В работе [90] было отмечено, что в устойчивых комплексах

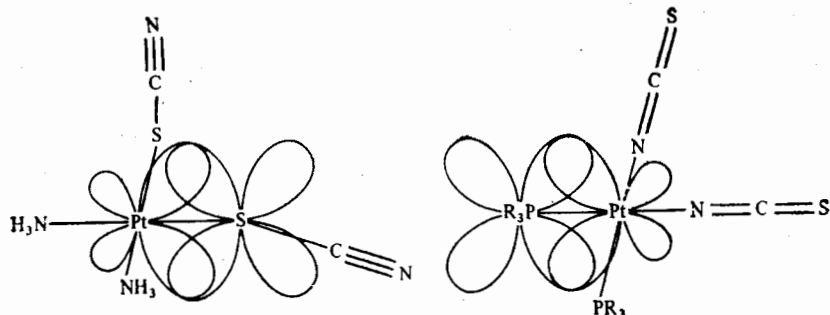


Рис. 11.35. Строение комплексов *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] и *цис*-[Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]. Показано образование π-связей для одного π-лиганда в каждом комплексе

*цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] и *цис*-[Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (рис. 11.35) ион NCS<sup>-</sup> присоединяется к атому Pt по-разному: через атом S в первом комплексе и через атом N во втором комплексе (что отображено в их формулах). Для объяснения видов связи платина — тиоцианат-ион было постулировано, что во втором комплексе лиганд PR<sub>3</sub> сам образует прочную π-связь, и поэтому невозможна устойчивая координация лиганда NCS<sup>-</sup> через атом серы (которая образовала бы менее прочную π-связь и не выдержала бы конкуренции с лигандом PR<sub>3</sub>). Напротив, в первом комплексе лиганд NH<sub>3</sub> не образует π-связи, что дает возможность лиганду NCS<sup>-</sup> быть координированным через атом S (с *d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>*-связыванием). Получены также S—N-изомеры тиоцианатных комплексов [Pd(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] и [Pd(dipy)(NCS)<sub>2</sub>]. Для обоих комплексов S-изомеры (со связями Pd—SCN<sup>-</sup>) оказались менее устойчивыми и при нагревании переходили в N-изомеры (со связями Pd—NCS<sup>-</sup>) [91].

Конкуренция за π-связывание с центральным атомом обнаружена и для лиганда NCSe<sup>-</sup>. В отсутствие других лигандов, например в комплексе [Pd(SeCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, этот лиганд связан σ, π-связью Pd—Se. Присутствие же сильных π-акцепторов (PPh<sub>3</sub>, CO) приводит к координации лиганда NCSe<sup>-</sup> через атом N, как, например, в комплексе *транс*-[Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCSe)], причем особенно сильно конкурирующее влияние *транс*-лиганда CO [92].

На рис. 11.36 показано строение комплекса, в котором также проявляется конкуренция за π-связывание. Этот плоскоквадратный комплекс содержит два различно координированных лиганда NCS<sup>-</sup>: через атом азота в *транс*-группировке P—Pd—NCS и через атом серы в группировке N—Pd—SCN, причем валентный угол Pd—N—C равен 180°, а угол Pd—S—C 107,3°.

В проявлении амбидентатности лигандами NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCSe<sup>-</sup> и другими важную роль могут играть стерические факторы. Так, нитро-группа стерически более напряжена, чем нитро-группа (рис. 11.37, а). Подобным образом, N-изомер ли-

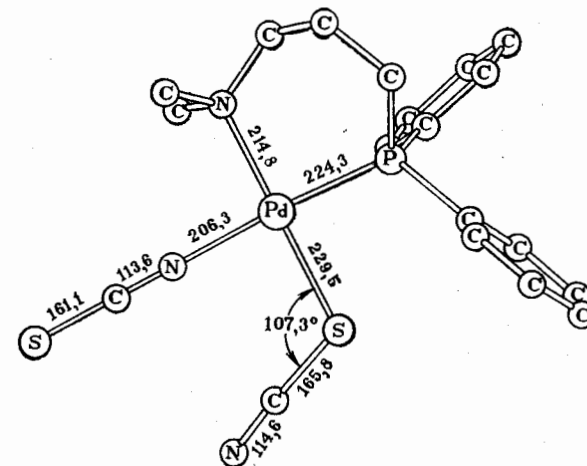


Рис. 11.36. Строение комплекса (тиоцианато-S)(тиоцианато-N)(1-дифенилфосфино-3-диметиламинопропан)палладий [93]

гандов NCS<sup>-</sup> и NCSe<sup>-</sup> менее напряжен, чем S- или Se-изомер (рис. 11.37, б). В комплексах, строение которых показано на рис. 11.35, расположение лигандов во многом объясняется стерическими требованиями более объемных лигандов PR<sub>3</sub>.

Стерические факторы в изомерах связи исследованы в работах [94—96]. Если три лиганда NCSe<sup>-</sup> в комплексе [Pd(SeCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> заместить на тридентатный лиганд 1,1,7-тетраэтилдиэтилтриамин (L) и продукт выделить при низких температурах, то получается изомер со связью Pd—SeCN. При растворении продукта в полярном растворителе он медленно изомеризуется в комплекс со связью Pd—NCSe. Процесс изомеризации вносит соответствующие изменения в видимую и ультрафиолетовую области спектра поглощения этого комплекса (рис. 11.38). Наличие двух хорошо выраженных изобестических

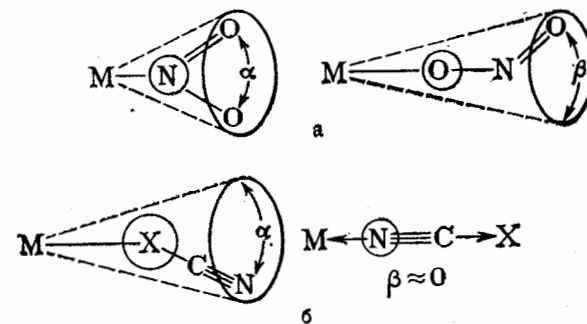


Рис. 11.37. Сравнение объемов, занимаемых лигандами нитро-N и нитро-O,  $\angle\alpha > \angle\beta$  (а) и халькогенцианато-X (X=S или Se) и халькогенцианато-N (б)



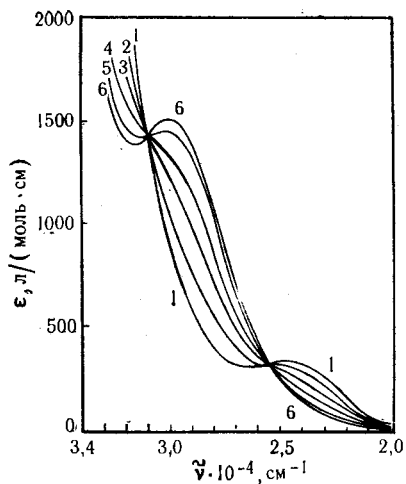


Рис. 11.38. Спектры поглощения комплекса  $[\text{PdL}(\text{SeCN})]^+$  в растворе (25 °C), зарегистрированные через различные промежутки времени после растворения [94]:  
 1—2,5 мин; 2—32 мин; 3—1,2 ч; 4—2 ч; 5—3,7 ч; 6—11,5 ч (полная изомеризация в  $[\text{PdL}(\text{NCSe})]^+$ )

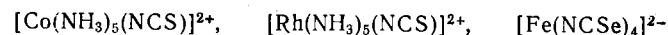
точек указывает на протекание реакции без побочных процессов (таких, как гидролиз, и др.). Корреляция между скоростью изомеризации и диэлектрической проницаемостью растворителя свидетельствует о диссоциативном механизме процесса изомеризации — разрыв связи Pd—SeCN и образование связи Pd—NCSe, что уменьшает стерическое отталкивание групп  $\text{C}_2\text{H}_5$ . При отсутствии в лиганде этих заместителей устойчивым будет изомер со связью Pd—SeCN и изомеризация не происходит [94].

Как следует из рис. 11.37, б стерические факторы благоприятствуют валентному углу  $\text{M—N—CX}$ , равному  $180^\circ$ , однако наличие в *цис*-положении объемной группы  $\text{C}_6\text{H}_5$  в комплексе, изображенном на рис. 11.36, также способствует S-связыванию лиганда  $\text{NCS}^-$  с валентным углом  $< 180^\circ$  [93].

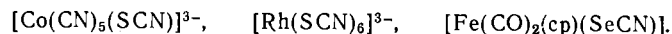
Влияние стерических факторов на изомерию связи обнаруживается также у комплексов в твердом состоянии, при котором большой или малый противоион могут определять, какой изомер связи будет более устойчивым. В работе [97] описан ряд соединений (рис. 11.39), иллюстрирующий влияние стерических факторов на тип связывания лиганда  $\text{NCS}^-$  в плоскоквадратных комплексах палладия(II). В шестичленном хелатном цикле 3 (см. рис. 11.39) валентный угол  $\text{P—Pd—P}$  ненапряженный ( $89,1^\circ$ ). Замещенный фосфин является π-лигандом и образуется ожидаемый N-изомер. Когда хелатный цикл становится пятичленным 2, а затем — четырехчленным 1, электронное окружение атома фосфора остается по существу неизменным, однако стерические трудности уменьшаются, что иллюстрируется понижением значения валентного угла  $\text{P—Pd—P}$  ( $85,1^\circ$  и  $76,2^\circ$  соответственно). При этом сначала одна, а затем обе группы  $\text{NCS}^-$  изомеризуются по связи с атомом Pd, так как для атома серы предоставляется большее пространство вокруг Pd. Того же эффекта можно достигнуть при сохранении почти неизменной геометрии (комплекс 4), если одну из групп  $\text{PPh}_2$  заместить на меньшую по размерам группу  $\text{NMe}_2$  с донорным атомом азота, не образующим π-связи. Происходит изомеризация связи одного из лигандов  $\text{NCS}^-$ . Важно, что этот лиганд находится

в *транс*-положении по отношению к атому азота группы  $\text{NMe}_2$ , т. е. проявляется так называемое *транс*-влияние (см. ниже), другими словами, начинает преобладать преобладать электронный эффект. Можно сделать следующий вывод: если или электронный, или стерический фактор в ряду подобных комплексов поддерживать неизменным, то можно предсказать природу получающегося изомера связи по другому фактору [98].

Предложено эмпирическое правило, согласно которому жесткие лиганды стремятся сделать центральный атом более жестким и увеличивают склонность к присоединению других жестких лигандов, и наоборот [99]. Таким образом, следует ожидать образования комплексов с одинаково жесткими (электростатическими) или мягкими (ковалентными) связями металл — лиганд, как в следующих примерах комплексов с жесткими лигандами:



и с мягкими лигандами:



Жесткие лиганды  $\text{NH}_3$  способствуют увеличению жесткости атомов кобальта и родия, так что лиганд  $\text{NCS}^-$  координируется через атом N. Наоборот, мягкие лиганды  $\text{CN}^-$  увеличивают мягкость атома кобальта, и координация лиганда  $\text{NCS}^-$  происходит через мягкий атом S; подобным образом вокруг атома родия координируются шесть мягких тиоцианато-S-лигандов. Для железа (II), по-видимому, предпочтительнее координация с лигандом  $\text{NCSe}^-$  через жесткий атом азота; но тот же лиганд становится мягким в присутствии групп CO.

Это правило справедливо для большинства изомеров связи в октаэдрических комплексах, но оно противоречит правилу

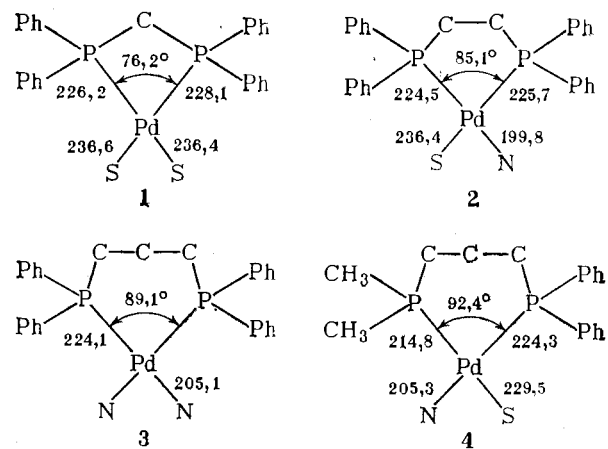
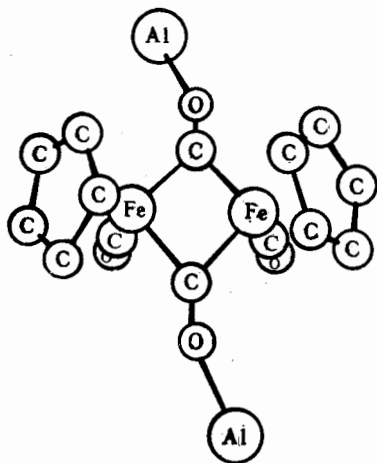


Рис. 11.39. Структура комплексов палладия с различным связыванием лиганда  $\text{NCS}^-$ .

Указан только донорный атом N или S

Рис. 11.40. Структура комплекса [(SO)(cp)Fe(COAlEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(cp)(CO)] [103].

Группы Et и атомы H не указаны



π-связывания, примененному выше для плоскокватратных комплексов. Образование π-связей можно приравнять к проявлению мягкости, а образование σ-связей — к проявлению жесткости. Присутствие в октаэдрических комплексах мягких π-лигандов благоприятствует присоединению других мягких π-лигандов, однако в плоскокватратных комплексах мягкие π-лиганды конкурируют с другими π-лигандами и

благоприятствуют присоединению жестких σ-лигандов. Отметим, что известные в настоящее время факты недостаточно для создания единой теории [100].

Пирсон объяснил конкуренцию за π-связывание следующим образом [101]. Два мягких лиганда, находящихся в *транс*-положении, будут оказывать дестабилизирующее влияние друг на друга при присоединении к мягким атомам металла (класса б). Он предсказал, что тетраэдрические комплексы должны быть похожи на плоскокватратные комплексы, но в них конкуренция за π-связывание будет проявляться в меньшей степени.

Существование изомеров связи для комплексов с лигандами NCS<sup>-</sup>, NCS<sup>e-</sup> и CN<sup>-</sup> является хорошим доказательством амбидентатности этих лигандов [102]. В комплексах с другими амбидентатными лигандами (CO, OCN<sup>-</sup>) изомерия связи не обнаружена. Однако для лиганда CO известны комплексы, где он является мостиковым в группе Fe—C(O)—Fe и координирован дополнительно через атом O атомом Al, например, в комплексе [(CO)(cp)Fe(COAlEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(cp)(CO)] (рис. 11.40).

Лиганд OCN обычно координируется через атом N, как, например, в комплексе [Ti(cp)<sub>2</sub>(NCO)], но в родственном комплексе [Ti(cp)<sub>2</sub>(OCN)<sub>2</sub>] установлено наличие связей Ti—OCN<sup>-</sup> [104]. Другими примерами амбидентатных лигандов являются диметилсульфоксид, карбамид, тиокарбамид, сульфит-ион, цианид-ион. Например, CN<sup>-</sup> в дискретных комплексах образует связь через атом C [105], хотя известны такие изомеры связей, как *цис*-[Co(trien)(CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и *цис*-[Co(trien)(NC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Существует большое число полимерных комплексов со строением берлинской лазури, которые содержат амбидентатные мостиковые лиганды CN<sup>-</sup>. Сама берлинская лазурь получается по реакции

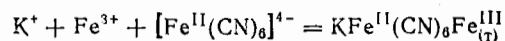
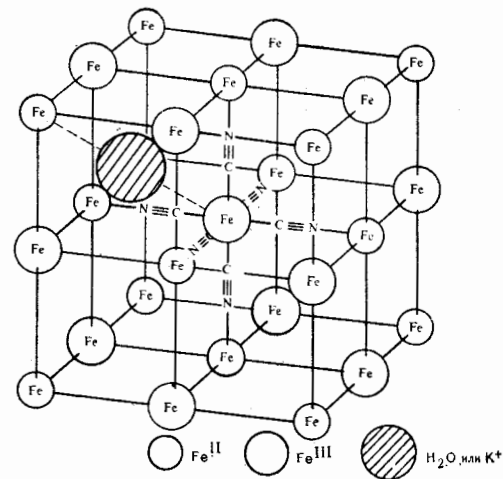
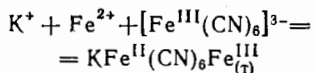


Рис. 11.41. Структура кристалла берлинской лазури [106]. Большая часть лигандов CN<sup>-</sup> и внедренных в кубические полости ионов K<sup>+</sup> и молекул H<sub>2</sub>O не показана



При изменении реагентов (на свободный ион Fe<sup>2+</sup> и цианидный комплекс Fe<sup>III</sup>) образуется турбулева синь, имеющая тот же состав:

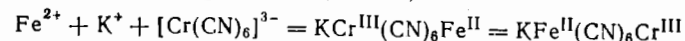


Было показано, что железацианидный каркас в берлинской лазури, турбулевой сини и других родственных полимерных цианидных комплексах один и тот же (рис. 11.41). В кубические полости внедряются ионы K<sup>+</sup> и молекулы воды. В структуре так называемой нерастворимой берлинской лазури с эмпирической формулой [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>Fe<sup>III</sup>]

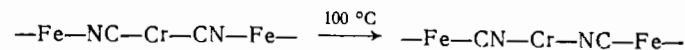
катионы K<sup>+</sup> отсутствуют, а четвертая часть позиций Fe<sup>II</sup> (рис. 11.41) занята молекулами воды [106]. Данные рентгеноструктурного, магнитного и мёссбауэрсpectроскопического изучения подтверждают идентичность строения берлинской лазури и турбулевой сини [107]. Отметим еще, что комплекс [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>Fe<sup>III</sup>] (берлинская зелень) и белый комплекс K<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>Fe<sup>II</sup>] имеют подобное строение.

При пиролизе берлинской лазури в мягких условиях (в вакууме) или при осаждении в присутствии восстановителя (иодида калия, сахарозы) [108, 109] образуется соединение, которое действительно является гексацианоферратом (III) железа (II). Однако оно превращается в берлинскую лазурь при нагревании с хлороводородной кислотой.

Об особенно интересном примере изомерии связей сообщено в работе [110]. При смешивании растворов соли железа (II) и гексацианохромата (III) калия выпадает коричнево-красный осадок, который при нагревании (100 °C) становится темно-зеленым:



Это явление можно интерпретировать как образование изомеров связей:

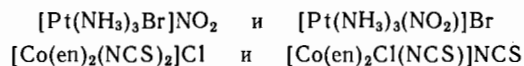


Первоначальный продукт содержит связи Cr—CN, как и реагент. При небольшом термическом воздействии протекает изомеризация, поскольку энергия СКП для C-связанного лиганда

CN<sup>-</sup> с сильным полем почти в два раза больше у центрального атома Fe<sup>II</sup> с конфигурацией  $t_{2g}^6$ , чем у Cr<sup>III</sup> с конфигурацией  $t_{2g}^3$  (см. табл. 10.4).

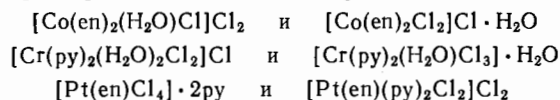
### 11.7. ДРУГИЕ ВИДЫ ИЗОМЕРИИ

**Ионизационная (ионная) изомерия.** Комплексные соединения — темно-красное  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  и красное  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  при диссоциации в воде дают различные анионы: первый — сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , а второй — бромид-ион  $\text{Br}^-$ . При введении в раствор первого соединения соли бария выпадает белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ; при добавлении к раствору второго соединения нитрата серебра (I) выпадает желтоватый осадок  $\text{AgBr}$ . Таким образом, подтверждаются координационные формулы комплексных катионов. Другие примеры изомерии этого типа:

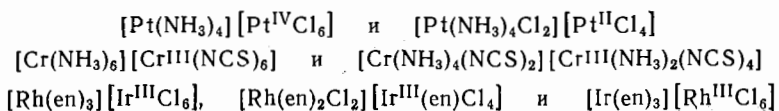


**Сольватная (гидратная) изомерия.** Изомерия этого типа осуществляется при участии нейтральных молекул растворителя (воды) и заключается в перераспределении их молекул между внутренней и внешней сферой комплексного соединения. Рассмотрим три изомера гидратированного хлорида хрома (III): серо-голубой  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , светло-зеленый  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и темно-зеленый *цис*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При дегидратации с помощью серной кислоты первый изомер не изменяет своего состава, второй отдает одну, а третий — две молекулы воды. При внесении в раствор первого, второго и третьего изомеров избытка нитрата серебра (I) осаждается 3, 2 и 1 моль  $\text{AgCl}$  (на 1 моль изомера) соответственно.

Другие примеры этого типа изомерии:



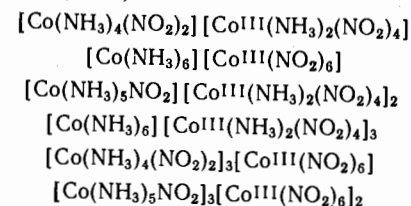
**Координационная изомерия.** Этот тип изомерии характерен для соединений с комплексными катионами и анионами и проявляется во взаимном обмене лигандами между катионом и анионом. Примерами координационных изомеров являются соединения:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , а также фиолетовый  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и зеленый  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ , отличающиеся по окраске благодаря хромофору  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ . Другие примеры этого типа изомерии:



Возможна координационная изомерия положения, связанная с изменением окружения центральных атомов в многоядерных комплексах, например:



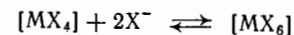
Имеется особый вид координационной изомерии, иногда называемый координационной полимерией, заключающийся в различии изомеров по молярной массе. Следует признать, что этот термин неудачен, поскольку реальной полимеризации не происходит. Примером являются следующие изомеры с эмпирической формулой  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ :



молярные массы которых в 2—5 раз больше молярной массы формульной единицы эмпирического состава.

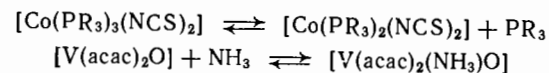
### 11.8. СТРУКТУРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСОВ

Координационное число в хлорокомплексах переходных металлов, образующихся в расплавленных солях, может быть равным 4 или 6. Обычно между четырех- и шестикоординационными комплексами существует состояние равновесия:



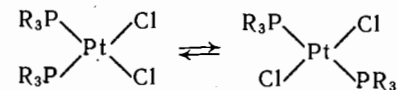
(заряд комплексов не указан). Различные факторы могут благоприятствовать одному типу координации по сравнению с другим (энергия СКП, стерические затруднения, π-связывание и т. д.). Такие равновесия не поддаются изучению чисто химическими методами, однако их можно исследовать с помощью физических методов, например спектроскопических.

В структурных равновесиях могут участвовать пятикоординационные комплексы:



Такое важное биологическое комплексное соединение, как оксигемоглобин  $\text{HbO}_2$ , который представляет собой пятикоординационный комплекс, всегда находится в равновесии со смесью молекул  $\text{O}_2$  и гемоглобина  $\text{Hb}$ , причем сам гемоглобин является четырехкоординационным комплексом.

Возможны изомерные соединения в пределах одного координационного числа. Например, охарактеризовано *цис-транс*-равновесие в плоскоквадратных комплексах платины (II) [111]:



Изучение этого равновесия проводили, измеряя дипольный момент смеси и относя его к концентрации *цис*-изомера. Было найдено, что концентрация *транс*-изомера больше концентрации *цис*-изомера. Положение равновесия, смещенное в сторону образования *транс*-изомера, определяется сильным влиянием

энтропийного фактора ( $\Delta S \approx 40$  Дж/К), который возникает за счет увеличения числа несольватированных молекул растворителя при переходе полярного *цис*-изомера ( $\mu = 33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) в неполярный *транс*-изомер. Энергетически выгоднее образование *цис*-изомера, как этого следует ожидать по схеме простого  $\pi$ -связывания, но возрастание стерических затруднений (при увеличении размера алкильных групп, при замене хлорид-иона на иодид-ион) способствует образованию *транс*-изомера.

Обнаружена изомерия для комплексов  $Ni^{II}$  с O,N-содержащими лигандами. Эти комплексы могут быть высокоспиновыми тетраэдрическими и низкоспиновыми плоскоквдратными. Для лигандов с определенной силой поля и определенными стерическими факторами возможна такая система, в которой энергия тетраэдрических и плоскоквдратных комплексов сравнима, и они будут существовать в равновесии с друг другом. Положение равновесия можно определять с помощью различных методов, например, измерением магнитной восприимчивости (плоскоквдратные комплексы диамагнитны, а тетраэдрические — парамагнитны), по оптическим спектрам (плоскоквдратные и тетраэдрические комплексы имеют характеристические спектры, что позволяет рассчитывать концентрации комплексов в смеси), изучением изотропных сдвигов в спектрах ЯМР [112]. Появляется возможность интерпретации результатов с учетом стерического и электронного влияния заместителей. Например, громоздкие группы благоприятствуют образованию тетраэдрических изомеров вследствие пониженных стерических затруднений в них. С другой стороны, заместители, способные к  $\pi$ -связыванию, могут стабилизировать плоскоквдратную форму. Влияния этих эффектов можно уравновесить подбором соответствующих заместителей и получить тетраэдрические и плоскоквдратные комплексы, одинаковые по устойчивости.

Существует несколько комплексов никеля(II) типа  $[Ni(PR_3)_2X_2]$ , которые выделяются в виде красных диамагнитных кристаллов (преимущественно плоскоквдратное окружение) и голубых или зеленых парамагнитных кристаллов (преимущественно тетраэдрическое окружение) [113]. Установлено, что они кристаллизуются таким образом, что в элементарной ячейке находится одна плоскоквдратная молекула и две тетраэдрические молекулы. Магнитная восприимчивость также свидетельствует о наличии одного диамагнитного иона  $Ni^{2+}$  при двух парамагнитных.

### 11.9. ХЕЛАТ-ЭФФЕКТ

Повышенная устойчивость комплексов, содержащих хелатные циклы, называется хелат-эффектом. Наибольший вклад в хелат-эффект вносит энтропийный фактор, который можно трактовать, исходя из статистических или вероятностных позиций. Повышенная устойчивость хелатных комплексов может быть обусловлена отличием их диссоциации от диссоциации нехелатных комплексов. Рассмотрим, например, этилендиаминовый и аммин-комплексы. Если молекула аммиака отрывается от комплекса, то она переходит в раствор, и вероятность ее возвращения в координационную сферу комплекса мала. С другой стороны, если одна аминогруппа этилендиамина отрывается от комплекса, то комплекс сохраняется благодаря тому, что вторая аминогруппа продолжает быть связанной с центральным атомом. Оторвавшаяся группа лишь немного сдвигается от первоначального положения и может снова присоединиться к атому металла. Поэтому этилендиаминовый комплекс обладает меньшей вероятностью диссоциации и, следовательно, должен быть более устойчивым, что и подтверждается экспериментально.

Более сложное объяснение равновесия в реакции обмена лигандов получается при совместном учете энтальпийного  $\Delta H$  и

энтропийного  $\Delta S$  факторов. Рассмотрим состояние равновесия:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+} + 6NH_3$$

Поскольку связывание аммиака и этилендиамина весьма подобно\*, примем, что  $\Delta H$  этой реакции должно быть близко к нулю. В первом приближении значение  $\Delta S$  этой реакции будет положительно и пропорционально разности числа присутствующих дискретных частиц в системе. Число частиц увеличивается в результате реакции, протекающей вправо и, следовательно, энтропийный фактор благоприятствует образованию комплекса  $[Co(en)_3]^{3+}$ . Положительное значение  $\Delta S$  реакции отвечает вкладу в энергию Гиббса образования хелата, равному  $-10,0$  кДж/моль на каждый образованный хелатный цикл. Однако такое простое рассмотрение приводит лишь к качественной оценке устойчивости [114].

Возможны дополнительные эффекты, которые благоприятствуют стабилизации комплексов с определенными бидентатными лигандами. В работе [115] сообщено о различиях между хелатообразующими лигандами типа  $(R_2P)NC=CH(PR_2)$  и их насыщенными аналогами  $(R_2P)H_2C-CH_2(PR_2)$ . Насыщенные лиганды могут образовывать хелатные циклы, но чаще выступают в качестве мостиковых лигандов, давая двухъядерные комплексы типа  $[L_5Mo(PR_2CH_2CH_2PR_2)_2MoL_5]$ . Напротив, лиганды с двойной связью  $C=C$  образуют одноядерные хелаты типа  $[Mo(R_2PCH=CHPR_2)_2(CO)_2]$ . Это объясняется тем, что ненасыщенные лиганды станут стерически напряженными при мостиковом связывании, тогда как более подвижные насыщенные лиганды легко образуют мостиковые связи. В отсутствие мостиковых связей ненасыщенный лиганд будет отличаться устойчивостью связи с центральным атомом по сравнению с менее жестким насыщенным лигандом, поскольку последний имеет большую свободу вращения при переходе из бидентатного в монодентатное состояние. Следовательно, энтропийный эффект будет благоприятствовать диссоциации комплекса с подвижным насыщенным лигандом (рис. 11.42).

Хелат-эффект усиливается в комплексах с полидентатными лигандами, образующими несколько циклов с одним атомом металла. Максимальная стабилизация обнаружена для гексадентатных лигандов типа этилендиаминтетраацетат-иона  $(OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2^{4-}$ .

В отличие от циклических органических соединений максимальная устойчивость обычно проявляется в хелатах с пятичленными циклами\*\*, потому что атом металла по размерам больше атома углерода, и валентные углы  $L-M-L$  будут составлять

\* Этилендиамин и аммиак почти идентичны по силе поля; их  $f$ -факторы отличаются менее чем на 3% (см. табл. 10.9), так что энергия СКП их комплексов с одним и тем же ионом металла будет почти одинаковой.

\*\* Правило о максимальной устойчивости пятичленных циклов впервые открыл и сформулировал основатель русской школы химии комплексных соединений Л. А. Чугаев (1906). — Прим. ред.

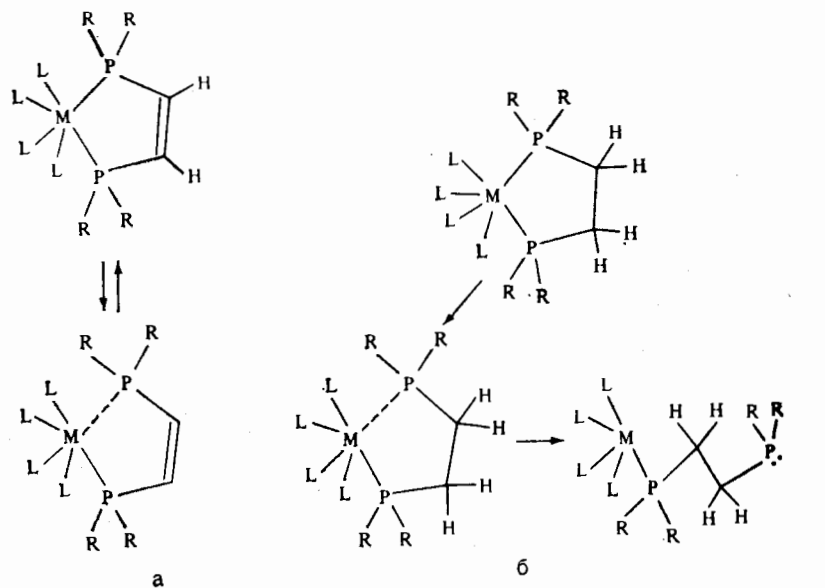


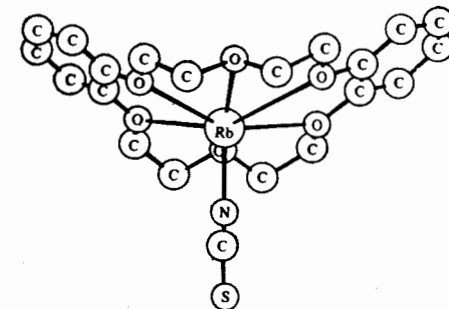
Рис. 11.42. Схема разрыва одной из связей в комплексах с бидентатными лигандами:  
 а —  $(R_2P)CH=CH(PR_2)$ ; б —  $(R_2P)CH_2-CH_2(PR_2)$ , возможен переход в монодентатное состояние

$90^\circ$  в плоскоквадратных или октаэдрических комплексах по сравнению с оптимальным для углерода тетраэдрическим углом. Следующими по устойчивости являются шестичленные циклы, остальные (большие или меньшие) циклы значительно менее устойчивы.

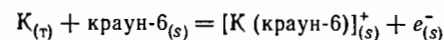
Мноغو работ посвящено исследованию строения плоских макроциклических лигандов. Они представляют собой особый тип полидентатных лигандов. В них донорные атомы заключены в большой плоский (или почти плоский) цикл, в середине которого располагается атом металла. Например, известны полиэфиры, в частности краун-эфиры, в которых эфирные атомы кислорода располагаются вокруг центрального атома металла практически в одной плоскости (рис. 11.43), а остальная часть молекулы находится в конформации «корона»\*.

\* Номенклатура органических циклических систем сложная. Так, лиганд, строение которого показано на рис. 11.43, называется 2,3,11,12-дibenзо-1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадека-2,11-диен. В соответствии со специальной номенклатурой для подобных макроциклических соединений [117, 118] это вещество имеет название дibenзо-18-краун-6, в котором число 18 означает размер макроцикла, слово «краун» (от англ. *crown* — корона) — тривиальное название этого класса химических соединений, а цифра 6 — число донорных атомов кислорода. Это название можно еще сократить до ДБ18К6. Поскольку важным является не размер цикла, а число донорных атомов кислорода, это соединение ниже будет называться краун-6 (аналогично, краун-4, краун-5).

Рис. 11.43. Строение комплекса  $[Rb(L)NCS]$ , где L — дibenзо-18-краун-6 (макроциклический лиганд) [116]



Эти макроциклы обладают необычным свойством образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных элементов. Высокая устойчивость комплекса обусловлена, по-видимому, близкими размерами иона щелочного элемента и макроцикла [119]. Например, краун-4 селективно образует комплекс с  $Li^+$ , краун-5 — с  $Na^+$ , а с ионами  $K^+$  и  $Rb^+$  предпочтительно координируется краун-6. Благодаря комплексообразующей способности краун-эфиры обеспечивают химическое растворение щелочных металлов в органических растворителях. Например, щелочные металлы обычно не растворяются в эфирах (диэтиловом эфире, тетрагидрофуране), однако в присутствии краун-эфиров они растворяются [120]:



Способность краун-эфиров образовывать комплексы и стабилизировать катионы щелочных элементов можно использовать для проведения синтезов, которые в других условиях затруднены или невозможны.

Рассмотрим соединение  $Cs^+Au^-$ . На первый взгляд это соединение кажется несуществующим, так как представляет собой ионное соединение двух металлов в отличие от  $Cs^+I^-$ . Однако значения энергии ионизации цезия и сродства к электрону золота и иода (или электроотрицательность золота, равная 2,54, и электроотрицательность иода, равная 2,66) показывают, что существование такого соединения возможно. Если процесс его получения проводить путем смешивания двух металлов (Cs и Au), то невозможно будет различить, что образовалось — ионное соединение или сплав.

Синтез такого ионного соединения можно осуществить, используя растворимость щелочных металлов в жидком аммиаке, высокую восстановительную способность свободного электрона по отношению к золоту и устойчивость восстановленных частиц в жидком аммиаке.

Для стабилизации катиона щелочного элемента, например натрия, были применены макроциклические полиэфиры с получением соли типа  $Na(\text{макроцикл})^+ Au^-$ . Физическими методами, например электрохимическим методом в неводных средах и методом электронной спектроскопии для химического анализа,

была неопровержимо доказана анионная природа атома золота в таких солях [121—124].

Известны аналогичные, так называемые соли Цинтля, состоящие из катионов щелочных элементов и кластеров металлов в качестве анионов, которые существуют в растворе жидкого аммиака. Однако выделить их оказалось невозможным: при удалении растворителя они превращались в сплавы. Стабилизация катионов с помощью комплексообразования с макроциклическими лигандами позволила выделить эти соединения и определить их строение.

Специфическая способность краун-эфиров и криптанов (см. ниже) стабилизировать соли щелочных металлов была использована для синтеза еще более маловероятного соединения. Так, получена кристаллическая соль  $\text{Na}(\text{макроцикл})^+\text{Na}^-$ , состоящая из плотноупакованных больших комплексных катионов и натриид-ионов в октаэдрических пустотах [125, 126].

Образованию макроциклических соединений благоприятствует наличие неорганического катиона соответствующего размера, который координирует промежуточный продукт синтеза в положении, удобном для завершения циклизации. Такой процесс называется темплейтным синтезом. Например, полиэфирные краун-соединения синтезируются с большим выходом в присутствии ионов щелочных элементов. Темплейтный синтез исполь-

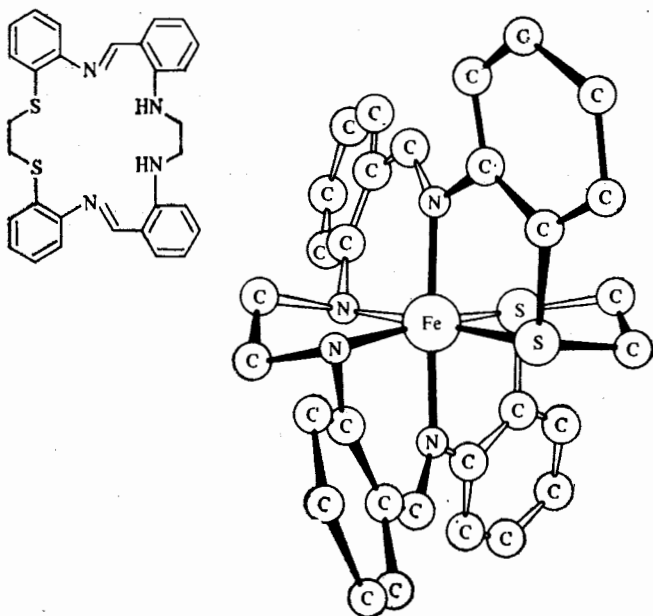


Рис. 11.44. Строение комплекса  $\text{Fe}^{2+}$  с шестидентатным макроциклическим лигандом [128]

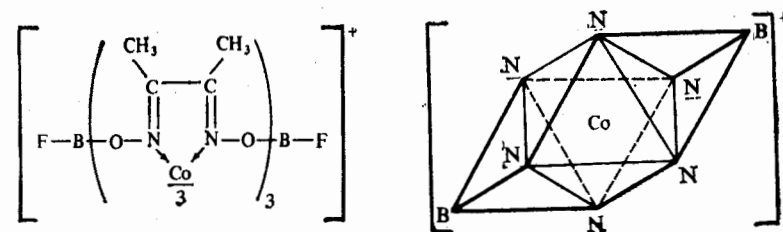


Рис. 11.45. Строение криптата, полученного по реакции между  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_3]$  и  $\text{BF}_3$  [129].

Показаны только донорные атомы N и оба атома B

зован для получения макроциклических комплексов переходных металлов [127].

Синтез макроциклических комплексов и изучение их свойств важны для биохимии, поскольку многие соединения в живых организмах, как, например, хлорофилл, гемоглобин и цитохромы, содержат макроциклические порфириновые кольца, связанные с атомами металлов. Биосинтез этих молекул, возможно, включает некоторые стадии темплейтного синтеза.

Если макроцикл достаточно большой и подвижный, то он может координироваться с ионом металла, используя шесть октаэдрических позиций (рис. 11.44) и образуя вокруг металла трехмерную клетку. Если группы OH в трис(диметилглиоксимато)кобальте перевести в сложный эфир по реакции с  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ , то получится комплекс, изображенный на рис. 11.45. Такие комплексы называются клатро-хелатами, или криптатами (свободные лиганды такого типа называются криптандами) [130, 131]. Другим примером лигандов, образующих криптаты, является макроцикл  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  [132]. Лиганды этого типа образуют исключительно устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных элементов [133—135].

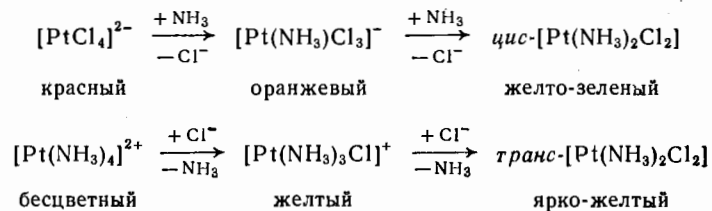
#### 11.10. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПЛОСКОКВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ. ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ

Интенсивное изучение реакций комплексообразования с участием металлов в начале XX века связано с открытием больших месторождений руд металлов семейства платины в России. В результате исследований были обнаружены реакции стереоспецифического замещения в плоскокватратных и октаэдрических комплексах с центральными атомами  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{III}}$  и открыта закономерность взаимного влияния лигандов в комплексах (закономерность *транс*-влияния)\*.

\* Закономерность *транс*-влияния была установлена советским химиком И. И. Черняевым в 1926 г. [136]. — Прим. ред.



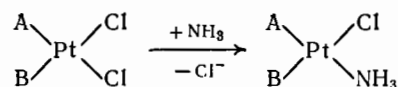
Рассмотрим два способа получения комплекса дихлородиаминоплатина: замещение лигандов  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  лигандами  $\text{NH}_3$  и замещение лигандов  $\text{NH}_3$  в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  лигандами  $\text{Cl}^-$ . Советский химик И. И. Черняев нашел, что в этих реакциях образуются соответственно изомеры *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ :



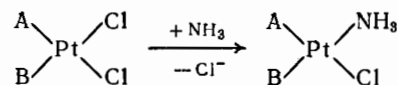
причем по первой реакции никогда не получается *транс*-изомер, а по второй — *цис*-изомер.

Первая стадия обеих реакций представляет собой простое замещение, и поскольку все четыре присутствующих в исходном комплексе лиганда (или  $\text{Cl}^-$ , или  $\text{NH}_3$ ) одинаковы, положение вводимого лиганда однозначно. На второй стадии в каждой реакции потенциально может образоваться два продукта (либо *цис*-, либо *транс*-изомер), но на практике в первой реакции всегда образуется *цис*-изомер, а во второй — *транс*-изомер. В обеих реакциях конечный продукт получается посредством замещения лиганда (в первой реакции  $\text{Cl}^-$ , во второй —  $\text{NH}_3$ ), находящегося в *транс*-положении к лиганду  $\text{Cl}^-$ .

*Транс*-влияние можно определить как увеличение подвижности лиганда, находящегося в *транс*-положении к другому лиганду. Изучая реакции с участием различных комплексов  $\text{Pt}^{II}$ , И. И. Черняев пришел к выводу, что *транс*-влияние, оказываемое разными лигандами, неодинаково. Например, если реакция протекает так\*:



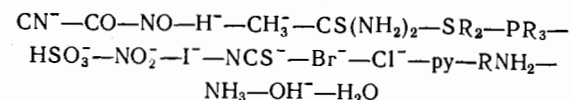
то *транс*-влияние лиганда А больше, чем у лиганда В. Напротив, если реакция идет следующим образом:



то *транс*-влияние лиганда В больше, чем у лиганда А.

\* Здесь и далее читателю рекомендуется для лучшего понимания *транс*-влияния обводить кружками в графических формулах те лиганды, которые находятся в *транс*-положениях один по отношению к другому (на одной диагонали) и один из которых замещается при переходе от реагента к продукту.

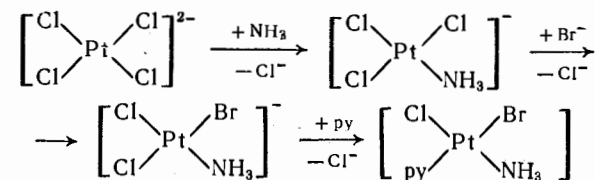
По уменьшению способности оказывать *транс*-влияние лиганды располагаются в такой последовательности (ряд *транс*-влияния) [137]:



Следовательно, наибольшим *транс*-влиянием обладает лиганд  $\text{CN}^-$ , а наименьшим —  $\text{H}_2\text{O}$ . На практике *транс*-влияние проявляется в том, что во всех комплексах, имеющих плоскоквадратную форму, лиганды, находящиеся в *транс*-положении к другим лигандам, обладающим более сильным *транс*-влиянием, легче поддаются замещению в комплексах, чем лиганды, не подверженные действию такого *транс*-влияния. Следует подчеркнуть, что ряд *транс*-влияния имеет лишь качественное выражение.

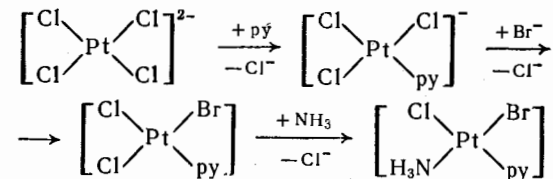
Закономерность *транс*-влияния имеет большое практическое значение; она позволяет предвидеть направление реакции замещения во внутренней сфере. Благодаря этому оказалось возможным синтезировать ряд соединений, пути получения которых без учета *транс*-влияния были бы неясны.

Рассмотрим, например, синтез трех геометрических изомеров хлоробромоамминпиридинплатины [138]. Процесс получения первого изомера протекает по схеме



Кроме *транс*-влияния, в этом процессе реализуется то положение, что при прочих равных условиях связь металл — галоген слабее, чем связь металл — азот. Поэтому на второй стадии лиганд  $\text{Cl}^-$ , находящийся в *транс*-положении относительно другого лиганда  $\text{Cl}^-$ , замещается легче, чем лиганд  $\text{NH}_3$ . Протекание последней стадии свидетельствует о большем *транс*-влиянии лиганда  $\text{Br}^-$  по сравнению с  $\text{Cl}^-$ .

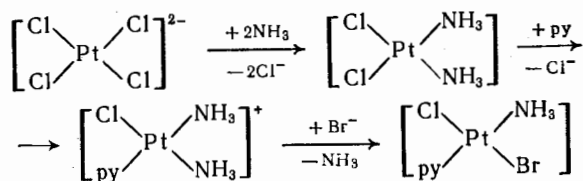
Синтез второго изомера протекает по схеме



В данном случае меньшая устойчивость связи металл — хлор также обуславливает предпочтительное замещение лиганда  $\text{Cl}^-$  на второй стадии, а сильное *транс*-влияние лиганда  $\text{Br}^-$

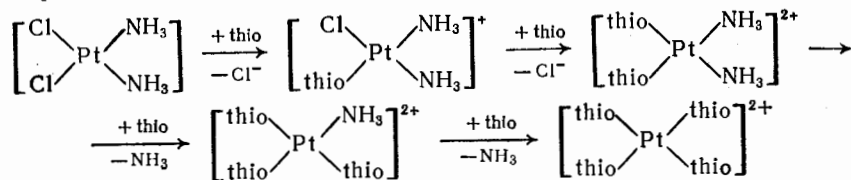
(по сравнению с py) определяет замещение *транс*-Cl<sup>-</sup> (по отношению к Br<sup>-</sup>) на лиганд NH<sub>3</sub>.

Третий изомер получен следующим образом:

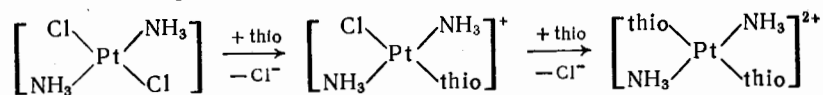


В этом синтезе *транс*-эффект предсказывает (как было показано выше) образование *цис*-изомера на первой стадии, а на последней стадии — замещение лиганда NH<sub>3</sub> в *транс*-положении к лиганду Cl<sup>-</sup> (а не в *транс*-положении к пиридину). Направленные реакции на второй стадии определяются слабой связью платина — хлор. Она же могла бы привести к замещению пиридина на третьей стадии, но на практике получается, что лиганд Br<sup>-</sup> замещает NH<sub>3</sub>, а не Cl<sup>-</sup>. Это и свидетельствует о том, что закономерность *транс*-влияния дает только качественную информацию относительно того, какие лиганды будут более подвижными (чем они были бы в отсутствие *транс*-влияния) и не дает никакой информации об абсолютной подвижности различных лигандов.

Закономерность *транс*-влияния может быть использована для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров комплексов [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>], где X — галогено-лиганд (реакция Курнакова). Добавление тиокарбамида к *цис*-изомеру приводит к замещению всех лигандов:



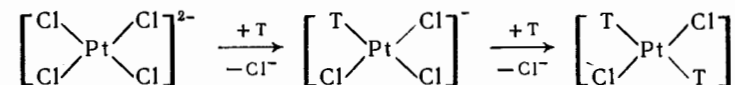
При взаимодействии тиокарбамида с *транс*-изомером замещаются только хлоро-лиганды:



В первой реакции два введенных лиганда thio ослабляют связи лежащих с ними на одной диагонали лигандов NH<sub>3</sub> и последние также замещаются. Во второй реакции *транс*-влияния нет и лиганды NH<sub>3</sub> остаются в комплексе.

Проявление *транс*-влияния можно контролировать кинетически, потому что не всегда образуется термодинамически наиболее устойчивый изомер. Очевидно, что в любой системе термодинамически устойчив только один изомер, но в зависимости

от пути реакций можно получить (как было показано выше) два или три изомера. Из ряда *транс*-влияния следует, что самые сильные в этом отношении лиганды (обозначим их T) являются одновременно и лучшими π-акцепторами. При образовании изомеров [PtCl<sub>2</sub>T<sub>2</sub>] из [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> всегда получается *транс*-изомер



даже несмотря на то, что, как правило, *цис*-изомер термодинамически более устойчив (см. разд. 11.8). Такие кинетически контролируемые реакции замещения распространены как в органической, так и в неорганической химии. Они представляют собой примеры реакций, в которых энергия активации переходного состояния имеет большее значение для направленности процесса, чем устойчивость продуктов и реагентов.

Относительно механизма *транс*-влияния были выдвинуты две точки зрения. Первая, термодинамическая рассматривает ослабление *транс*-связи. Согласно второй, кинетической точке зрения *транс*-влияние обуславливает понижение энергии активации *транс*-замещения\*. Термодинамическое (статическое) *транс*-влияние лиганда T можно определить как меру вызываемого им ослабления *транс*-связи в равновесном состоянии комплекса [139]. Кинетическое (динамическое) *транс*-влияние лиганда T можно рассматривать как меру его воздействия на скорость реакции замещения *транс*-лиганда; кинетическое *транс*-влияние (для отличия от термодинамического) называют *транс*-эффектом [140].

Первой теорией, призванной объяснить *транс*-влияние, была поляризационная теория Гринберга [137, 141, 142]. В симметричном комплексе, содержащем один тип лигандов N, например в [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, все дипольные моменты связей металл — лиганд будут одинаковыми и сбалансированными (рис. 11.46, а). Если в комплекс вводится другой лиганд T, то благодаря его поляризующей способности на металле возникает дополнительный момент, не компенсируемый дипольным моментом противоположного лиганда. Наведенный на центральном атоме диполь будет противоположен собственному диполю лиганда L (лиганд N в *транс*-положении по отношению к лиганду T). Если энергия взаимной поляризации центрального атома и лиганда T больше, чем для лиганда L, то диполь будет направлен так, как показано на рис. 11.46, б. При обратном отношении энергий поляризации направление диполя будет противоположным. В первом случае происходит ослабление связи металл — лиганд L, а во втором — укрепление этой связи.

\* Совмещение статической и динамической точек зрения сегодня представляется невозможным, хотя ослабление *транс*-связи может быть одним из важных факторов в механизме таких реакций замещения.

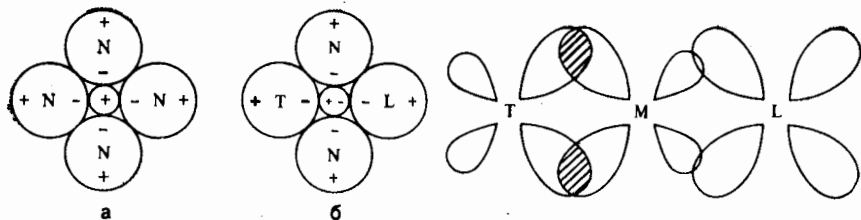


Рис. 11.46. Плоскоквадратный комплекс с одинаковыми лигандами N (а) и с лигандом Т, оказывающим *транс*-влияние на лиганд L (б)

Рис. 11.47. Ослабление  $\pi$ -связывания металл—лиганд L вследствие *транс*-влияния лиганда Т

Поляризационная теория подтверждается следующими фактами. *Транс*-влияние обнаруживается в заметной степени для больших по размерам поляризуемых центральных атомов. Так, оно более характерно для  $Pt^{II}$ , чем для  $Pd^{II}$  и  $Ni^{II}$ . Приведенный выше ряд *транс*-влияния является одновременно и рядом поляризующей способности лигандов. Как правило, лиганды с сильным *транс*-влиянием более поляризуемы, или вследствие их больших размеров ( $I^-$ ,  $Br^-$ ), или в связи с тем, что они содержат кратные связи ( $CN^-$ ,  $CO$ ).

Второй теорией, объясняющей *транс*-влияние, является статическая теория  $\pi$ -связывания металл—лиганд. Два  $\pi$ -связывающих лиганда, конкурируя за  $d$ -орбитали центрального атома, способствуют увеличению подвижности друг друга (в противоположность более устойчивому *цис*-изомеру), и более сильный  $\pi$ -акцептор ослабляет связывание *транс*-лиганда (рис. 11.47). Главный недостаток этой теории заключается в том, что остается непонятным, как сильные  $\pi$ -связывающие лиганды, такие, как  $CN^-$  или  $PR_3$ , могут влиять на энергию  $\sigma$ -связи *транс*-лигандов, не стабилизируемых  $\pi$ -связыванием как в присутствии, так и в отсутствие лиганда Т (например, лиганд  $NH_3$ , который образует только  $\sigma$ -связь с атомом металла). Таким образом,  $\pi$ -связывание лигандов Т оказывает *транс*-влияние на галогенолиганды, но не на лиганды с донорными атомами азота [143, 144]. Лиганды Т, подобные  $H^-$  и  $CH_3^-$ , которые оказывают сильное *транс*-влияние, очевидно, не могут сами образовывать  $\pi$ -связи [139, 145].

Сделаны попытки усовершенствовать теорию, объясняющую *транс*-влияние без рассмотрения влияния  $\pi$ -связывания. Они, по существу, представляют собой новую формулировку поляризационной теории Гринберга с позиций метода МО. Лиганды, находящиеся в *транс*-положениях по отношению друг к другу, эффективно конкурируют за  $p$ -орбиталь иона металла, расположенную вдоль оси связей Т—М—L; более сильный лиганд Т связывает  $p$ -орбиталь и ослабляет связь *транс*-лиганда L [146]. Другое подобное объяснение *транс*-влияния исходит из пред-

почтительного использования низкоэнергетических  $ns$ - и (или)  $(n-1)d$ -орбиталей [139, 147—149]. В результате образования лигандом Т прочной  $\sigma$ -связи с гибридной орбиталью металла ослабляется  $\sigma$ -связь противоположно лежащего по отношению к Т лиганда L.

Все статические объяснения *транс*-влияния постулирую, что процесс ослабления *транс*-влияния протекает, по-видимому, по диссоциативному механизму  $S_N1$ , который, однако, экспериментально не установлен. Напротив, из свойств комплексов с  $K\chi=5$  следует ожидать, что в реакциях замещения образуется переходное состояние—активированный комплекс в форме квадратной пирамиды или тригональной бипирамиды (ассоциативный механизм  $S_N2$ ) с последующим отделением одного лиганда. Этот механизм подтвержден экспериментальным установлением второго порядка для таких реакций, скорость которых зависит от концентрации исходного комплекса и замещающего лиганда E:



Протекание реакции замещения в комплексах можно объяснить, исходя из электроотрицательности лигандов [150], но в отличие от поляризационной теории это объяснение является кинетическим. Активированный комплекс  $[PtELN_2T]$  имеет форму тригональной бипирамиды, в которой наиболее электроотрицательные лиганды N стремятся занять аксиальные положения (рис. 11.48). При выделении лиганда L из активированного комплекса снова получается плоскоквадратный комплекс. Лиганды, содержащие атомы элементов с высокой электроотрицательностью (F, O, N), будут стремиться занимать аксиальные положения и не будут обладать *транс*-влиянием. Трудность практического применения этого положения заключается в невозможности определения реального значения электроотрицательности лигандов, входящих в комплекс, поскольку эти значения не совпадают со значениями электроотрицательности элементов вообще.

В работах [151, 152] показано, что  $\pi$ -связывающий лиганд Т должен стабилизировать активированный комплекс (рис. 11.49). Сильный  $\pi$ -связывающий лиганд Т смещает к себе электронную

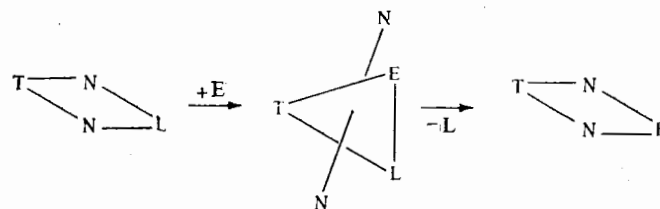


Рис. 11.48. Схема реакции замещения *транс*-лиганда (центральный атом не показан) с образованием тригонально-бипирамидального промежуточного комплекса

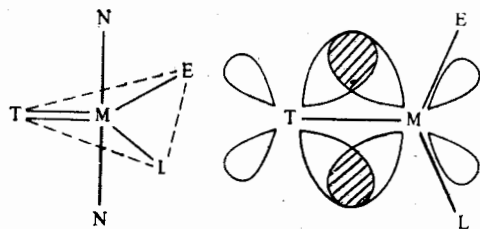


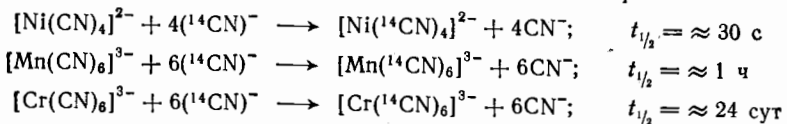
Рис. 11.49. Активированный комплекс с  $\pi$ -связью металл — лиганд Т.

плотность центрального атома, в результате чего последний приобретает дополнительный положительный заряд и прочнее присоединяет пятый лиганд Е. Вовлеченная в  $\pi$ -связывание  $d$ -орбиталь атома металла будет находиться в плоскости треугольника, образованного лигандами Т, Е и L. Поэтому высокая устойчивость активированного комплекса с  $\pi$ -связью металл — лиганд Т предопределяет повышенную скорость реакции его образования, а тем самым скорость реакции замещения *транс*-лиганда L на лиганд Е.

Скорость реакции замещения в плоскоквадратных комплексах зависит не только от природы лигандов с сильным *транс*-влиянием. На скорость реакции влияет также природа замещаемого лиганда L и замещающего лиганда Е. Лиганды Е, если они способны к  $\pi$ -связыванию с центральным атомом, ускоряют реакцию образования переходного состояния. Способность лигандов ускорять эту реакцию уменьшается по ряду  $R_3P$  — *thio* —  $CN^-$  —  $SCN^-$  —  $I^-$  —  $Br^-$  —  $N_3^-$  —  $OH^-$ .

Лиганды L, способные к сильному  $\pi$ -связыванию, по тем же причинам замедляют реакцию образования активированного комплекса. Так, скорость замещения *транс*-лигандов  $CN^-$  и  $SCN^-$  — небольшая, поскольку они образуют сильные связи с атомом металла, а галогено-лиганды, слабо связанные с центральным атомом легко выделяются из активированного комплекса вследствие *транс*-влияния лигандов Т [146, 153, 154].

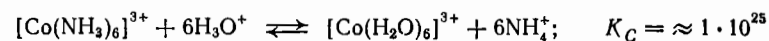
*Транс*-влияние показывает важность изучения механизмов реакций замещения в комплексах. Следует иметь в виду, что термодинамическая устойчивость или неустойчивость комплекса не идентичны кинетическим свойствам подвижности или инертности. Например, циано-комплексы  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  и  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  очень устойчивы с термодинамической точки зрения\*, но кинетически они совершенно разные. Измерение скорости обмена меченного изотопом  $^{14}C$  иона  $CN^-$  показывает, что, несмотря на термодинамическую устойчивость, первый из комплексов кинетически предельно подвижен, второй — умеренно подвижен, а  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  можно считать инертным:



\* Общая константа устойчивости комплекса  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  равна  $7 \cdot 10^{21}$ , что означает наличие одного свободного иона  $Ni^{2+}$  в 0,01 M растворе комплекса при начальной концентрации ионов  $CN^-$  1 моль/л.

В работе [155] предложено считать подвижными те комплексы, которые вступают в реакцию замещения полностью в пределах одной минуты при  $25^\circ C$ , а реагирующие более медленно — инертными.

Тетрацианоникколат (II)-ион является примером термодинамически устойчивого, но кинетически подвижного комплекса. Классическим примером кинетически инертного и термодинамически неустойчивого комплекса служит катион гексаамминкобальта (III). В кислом растворе он термодинамически неустойчив:



но кинетически инертен, так как, несмотря на огромную движущую силу этой реакции (образование термодинамически очень устойчивых катионов аммония), реакция протекает весьма медленно, и для полного разрушения комплекса требуется несколько дней при  $20^\circ C$ .

Различие между термодинамически устойчивыми и кинетически инертными комплексами заключается в следующем. Для устойчивых комплексов характерны большие положительные значения энергии Гиббса реакций замещения  $\Delta G$ , а для инертных комплексов — положительные значения энергии Гиббса активации  $\Delta G^*$ . Подвижность комплексов, например никеля (II), связана, по-видимому, с легкой способностью  $Ni^{II}$  образовывать пяти- или шестикоординационные комплексы. Энергия пятой и шестой координационной связи частично компенсирует затрату энергии СКП. Напротив, реакция замещения для комплексов с  $KЧ = 6$ , например  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , должна включать стадию образования очень неустойчивых семикоординационных активированных комплексов по механизму  $S_N2$  (которые образуются с большим трудом) или пятикоординационных комплексов по механизму  $S_N1$  с затратой энергии связи и энергии СКП.

### 11.11. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Скорость реакций замещения аква-лигандов в комплексах зависит от природы центральных атомов (электронной конфигурации) и изменяется в широких пределах (рис. 11.50). В работе [157] предложена следующая классификация аквакомплексов в зависимости от скорости замещения в них лигандов  $H_2O$ . Класс I — комплексы, характеризующиеся очень большой скоростью. Скорости таких реакций нельзя измерить даже с помощью очень чувствительных экспериментальных методов. Константы скорости реакций первого порядка составляют  $\approx 1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  и более. К таким комплексным соединениям относятся комплексы щелочных и щелочноземельных элементов, в которых связи металл — лиганд чисто электростатические.

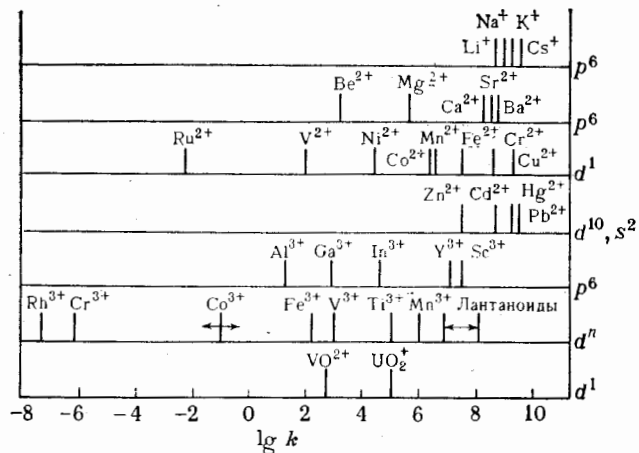


Рис. 11.50. Константы скорости ( $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) реакций замещения аква-лигандов в комплексах различных металлов при  $25^\circ\text{C}$  [156]

Отношение  $Z^2/r$  для ионов этих элементов достигает значения  $10 \text{ Кл}^2/\text{м}$ .

**Класс II** — комплексы, для которых константы скорости реакций первого порядка изменяются от  $1 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Такие реакции замещения можно изучать с помощью кинетических методов, как, например, релаксационных. В равновесной системе быстро изменяется один из термодинамических параметров — давление (ультразвуковой метод, или метод  $p$ -скачка) или температура (метод  $T$ -скачка). По степени изменения этих параметров фиксируется скорость вызванной реакции [154]. Комплексы этого класса содержат двухзарядные катионы переходных металлов, ион  $\text{Mg}^{2+}$  и трехзарядные катионы лантаноидов. Связи металл — лиганд в таких комплексах несколько прочнее, чем в комплексах класса I, но энергия СКП относительно невелика. Отношение  $Z^2/r$  для ионов металлов изменяется от  $\approx 10$  до  $30 \text{ Кл}^2/\text{м}$ .

**Класс III** — комплексы, реакция замещения воды в которых протекает относительно медленно. Константы скорости реакций первого порядка изменяются от 1 до  $1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . За протеканием реакции можно проследить с помощью кинетических методов (например, метода потока). Центральные атомы в комплексах этого класса представляют собой трехзарядные катионы большинства переходных металлов, а также ионы  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ; связи металл — лиганд достаточно стабилизированы энергией СКП. Отношения  $Z^2/r$  составляет значение около  $30 \text{ Кл}^2/\text{м}$ .

**Класс IV** — комплексы, реакция замещения воды в которых протекает очень медленно (инертные комплексы). Константы скорости реакций первого порядка изменяются от 1 до  $1 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ . Размеры ионов металлов этого класса комплексов сравнимы

с размерами ионов металлов класса III. К ним относятся  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ ,  $\text{Co}^{3+}(d^6)$ , низкоспиновые комплексы),  $\text{Pt}^{2+}(d^8)$ , низкоспиновые комплексы) и др. Для них характерны высокие значения энергии СКП, например  $24Dq$  для  $\text{Co}^{3+}$ ,  $12Dq$  для  $\text{Cr}^{3+}$ . Следует иметь в виду, что речь идет не об абсолютных значениях энергии СКП, а о ее затрате на образование активированного комплекса.

Определение энергии СКП активированного комплекса без точного знания его строения невозможно. Если такие данные отсутствуют, то можно лишь сделать приближенные оценки по подобию строения. В табл. 11.4 представлены значения изменения энергии СКП при образовании квадратно-пирамидальных ( $\text{КЧ} = 5$ ) и пентагонально-бипирамидальных ( $\text{КЧ} = 7$ ) активированных комплексов для лигандов с сильным и слабым полем. Как правило, экспериментальные результаты довольно хорошо коррелируются с этой простой оценкой. Для трехзарядных катионов металлов ожидается увеличение подвижности комплексов по ряду  $\text{Co}^{III} - \text{Cr}^{III} - \text{Mn}^{III} - \text{Fe}^{III} - \text{Ti}^{III} - \text{Ga}^{III} - \text{Sc}^{III}$ . Сравнение подвижности комплексов двухзарядных и трехзарядных катионов менее корректно, поскольку на скорость реакции влияет увеличение заряда на центральном атоме, что усиливает связи с лигандами. Например, в ряду  $[\text{AlF}_6]^{3-} - [\text{SiF}_6]^{2-} - [\text{PF}_6]^- - \text{SF}_6$  их подвижность уменьшается, причем  $\text{SF}_6$  является исключительно инертным (не реакционноспособным). Комплексы двухзарядных катионов металлов, например октаэдрические комплексы  $\text{Ni}^{II}$ , значительно подвижнее комплексов трехзарядных катионов, например  $\text{Mn}^{III}$ . Комплексы  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Cu}^{II}$ , обладающие меньшей энергией СКП, даже более подвижны, чем комплексы  $\text{Ni}^{II}$ .

Различие в подвижности комплексов  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Pt}^{II}$  может быть также связано с влиянием поля лигандов. Комплексы  $\text{Ni}^{II}$  относятся к классу II, комплексы  $\text{Pt}^{II}$  — к классу IV (см. сравнение комплексов  $\text{Cu}^{II}$  с комплексами  $\text{Au}^I$  и  $\text{Au}^{III}$ , рис. 10.33). В комплексах  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Pt}^{II}$  с  $\text{КЧ} = 4$  разрыхляющая  $d_{z^2}$ -орбиталь

Таблица 11.4. Изменение энергии СКП (в единицах  $Dq$ ) при образовании квадратно-пирамидальных,  $\text{КЧ} = 5$ , и пентагонально-бипирамидальных,  $\text{КЧ} = 7$ , активированных комплексов из октаэдрических комплексов [153]

$d^n$	Высокоспиновые комплексы <sup>a</sup>		Низкоспиновые комплексы <sup>a</sup>		$d^n$	Высокоспиновые комплексы <sup>a</sup>		Низкоспиновые комплексы <sup>a</sup>	
	$\text{КЧ} = 5$	$\text{КЧ} = 7$	$\text{КЧ} = 5$	$\text{КЧ} = 7$		$\text{КЧ} = 5$	$\text{КЧ} = 7$	$\text{КЧ} = 5$	$\text{КЧ} = 7$
$d^0$	0	0	0	0	$d^6$	+0,57	+1,28	-4,00	-8,52
$d^1$	+0,57	+1,28	+0,57	+1,28	$d^7$	+1,14	+2,56	+1,14	-5,34
$d^2$	+1,14	+2,56	+1,14	+2,56	$d^8$	-2,00	-4,26	-2,00	-4,26
$d^3$	-2,00	-4,26	-2,00	-4,26	$d^9$	+3,14	-1,07	+3,14	-1,07
$d^4$	+3,14	-1,07	-1,43	-2,98	$d^{10}$	0	0	0	0
$d^5$	0	0	-0,86	-1,70					

<sup>a</sup> Отрицательные значения отвечают потере энергии СКП, т. е. дестабилизации переходного состояния.



доступна для связывания с пятым лигандом по механизму  $S_N2$ , но при этом для изменения КЧ атом Pt затрачивает больше энергии, чем Ni, так как энергия СКП для тяжелых металлов значительно больше (см. табл. 10.8).

Изучение механизмов реакций замещения в комплексах продолжает оставаться активной областью исследований [146, 153, 154, 158]. Рассмотрим типовую реакцию

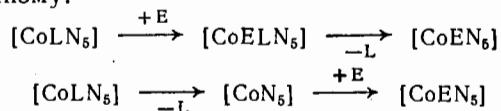


где  $n = 3$  для плоскоквadrатного комплекса,  $n = 5$  для октаэдрического.

С участием плоскоквadrатных комплексов реакция проходит по ассоциативному  $S_N2$ -механизму, например:



Октаэдрические комплексы, по-видимому, могут реагировать либо по ассоциативному ( $S_N2$ ), либо по диссоциативному ( $S_N1$ ) механизму:



включающим образование семикоординационного и пятикоординационного активированного комплекса соответственно.

Большинство реакций протекает в соответствии не с предельными (чистыми)  $S_N1$ - или  $S_N2$ -механизмами, а по некоторым промежуточным вариантам этих типов, когда образование связи М—Е и разрыв связи М—L происходят одновременно.

Следует ожидать, что *транс*-влияние осуществляется не только в плоскоквadrатных комплексах, но и в октаэдрических. Однако доказательств наличия *транс*-влияния в октаэдрических комплексах значительно меньше. Имеется определенное свидетельство о проявлении *транс*-влияния в основном состоянии комплексов  $Co^{III}$  типа  $[Co(NH_3)_5X]$ . Обнаружено значительное удлинение связи  $Co-NH_3$ , находящейся в *транс*-положении к лиганду  $NO$ , и укорочение этой же связи в *транс*-положении к лиганду  $Cl^-$  [159]. В карбонилах металлов *транс*-влияние, по-видимому, действует таким образом, что реакции замещения протекают легко, пока не будут замещены все карбонильные группы в *транс*-положениях по отношению друг к другу (вероятно, активирующие друг друга):

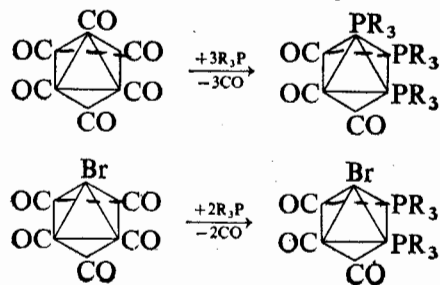
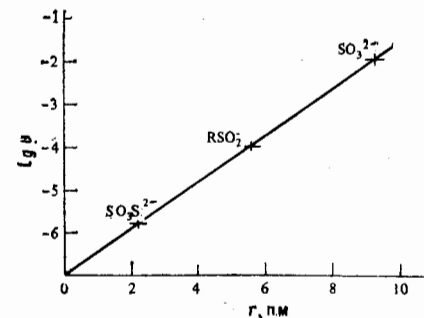


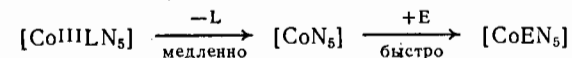
Рис. 11.51. Зависимость скорости реакции замещения в октаэдрических смешанно-лигандных комплексах кобальта(III) от длины *транс*-связи по отношению к S-связанным лигандам  $SO_3^{2-}$ ,  $RSO_2^-$  и  $SO_3S^{2-}$  [161]



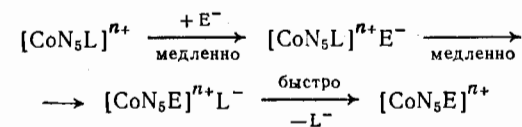
Продукты этих реакций почти всегда являются трехзамещенными *транс*-изомерами, если они получаются из незамещенного карбонильного комплекса, или *цис*-изомерами, если исходный комплекс был однозамещенным. При наличии стерических затруднений между *транс*-лигандами может осуществляться *транс*-изомеризация. Образующиеся трехзамещенные карбонилкомплексы не подвергаются дальнейшему замещению лигандов  $CO$ , что объясняется сильным  $\pi$ -связыванием этих лигандов с центральным атомом и отсутствием  $\pi$ -связывания для *транс*-лигандов [160].

В некоторых октаэдрических комплексах проявляется и статическое, и динамическое *транс*-влияние. Комплексы, такие, как катион *транс*-аквабис(этилендиамин) (тиосульфато-S) кобальта(III) и соответствующие сульфито-S- и алкилсульфинато-S-производные, содержат удлиненную связь в *транс*-положении к донорному атому серы и подвижный *транс*-лиганд. Существует, по-видимому, линейная зависимость между статическим *транс*-влиянием и динамическим (рис. 11.51).

Системы с комплексами  $Co^{III}$  являются наиболее изученными. В большинстве октаэдрических комплексов  $Co^{III}$  *транс*-влияние обычно не проявляется. Это объясняется тем, что реакции замещения протекают по диссоциативному механизму ( $S_N1$ ):



или по смешанному обменному механизму с промежуточным образованием ионной пары (если комплекс и лиганды E и L заряжены разноименно):



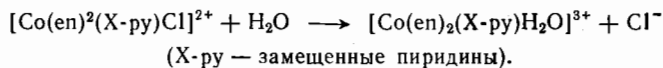
Существуют доказательства реализации последнего механизма. Скорости таких реакций обратно пропорциональны термодинамической прочности связи  $Co-L$ ; вначале разрывается эта связь, а затем формируется связь  $Co-E$ . Следует ожидать, что связь  $Co-L$  будет разрываться, а реакция замещения



Таблица 11.5. Константы скорости  $k$  реакций акватации комплексов  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X-ry})\text{Cl}]^{2+}$  с различными замещенными пиридинами X-ry ( $50^\circ\text{C}$ ) [162]

X-ry	$pK_o$	$k, \text{c}^{-1}$	X-ry	$pK_o$	$k, \text{c}^{-1}$
Пиридин	8,82	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4-Метилпиридин	7,92	$1,4 \cdot 10^{-5}$
3-Метилпиридин	8,19	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4-Метоксипиридин	7,53	$1,5 \cdot 10^{-5}$

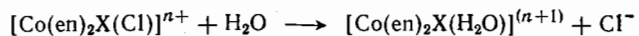
протекать легче, если электронная плотность на атоме металла в комплексе увеличивается за счет электронов, представляемых другими лигандами. Экспериментально получено подтверждение такого факта при изучении реакций акватации:



Найдено, что увеличение основности замещенного пиридина (и, следовательно, возрастание электронной плотности на металле) действительно увеличивает скорость реакции (табл. 11.5).

Очевидно, что возрастание отрицательного заряда на центральном атоме способствует более легкому удалению лиганда  $\text{Cl}^-$ . Если бы реакция протекала по чисто ассоциативному механизму возрастание отрицательного заряда на атоме металла вызывало бы отталкивание молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и замедление реакции.

Другое доказательство предложенного механизма заключается в проявлении *цис*-эффекта (табл. 11.6). Определенные лиганды, например  $\text{NCS}^-$  и  $\text{OH}^-$ , сильно ускоряют акватацию комплекса в том случае, если они находятся в *цис*-положении по отношению к замещаемому лиганду ( $\text{Cl}^-$ ):

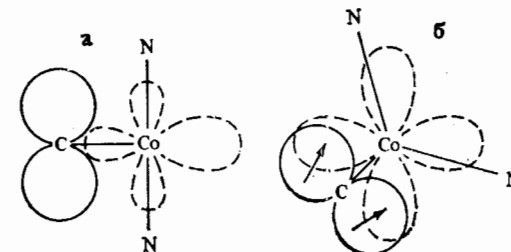


Таким образом, лиганды X в этой реакции являются *цис*-активирующими. Так, при  $\text{X} = \text{OH}^-$  скорость реакции становится

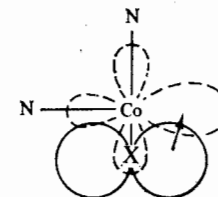
Таблица 11.6. Константы скорости  $k$  реакций акватации *цис*- и *транс*-изомеров комплексов  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{Cl})]^{n+}$   $25^\circ\text{C}$  [162]

X	Цис-изомер		Транс-изомер		$\frac{k_{\text{цис}}}{k_{\text{транс}}}$
	$k_{\text{цис}}, \text{c}^{-1}$	содержание в продукте, %	$k_{\text{транс}}, \text{c}^{-1}$	содержание в продукте, %	
$\text{NCS}^-$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	100	$5,0 \cdot 10^{-8}$	30—50	220
$\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	100	$1,4 \cdot 10^{-3}$	25	9,2
$\text{Cl}^-$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	100	$3,2 \cdot 10^{-5}$	65	7,5
$\text{N}_3^-$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	100	$2,4 \cdot 10^{-4}$	80	1,04
$\text{NH}_3$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	84	$4,0 \cdot 10^{-7}$	17	1,25
$\text{NO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	100	0,11

Рис. 11.52. Отсутствие в квадратно-пирамидальном комплексе (а) и наличие в тригонально-бипирамидальном комплексе (б)  $\pi$ -связи между  $p$ -орбиталью *транс*-лиганда X и вакантной гибридной  $d^2sp^3$ -орбиталью атома  $\text{Co}^{III}$  [140]



почти в десять раз больше по сравнению с комплексом, имеющим лиганд  $\text{OH}^-$  в *транс*-положении. Те лиганды X, которые вызывают сильный *цис*-эффект, имеют неподеленную пару электронов. В работе [163] предположено, что эта электронная пара доступна для образования  $\pi_p - \pi_d$ -связи с атомом металла:

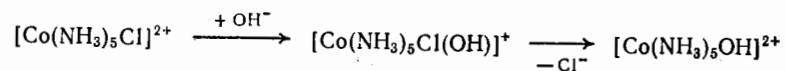


Такое  $\pi$ -связывание *цис*-заместителем стабилизирует квадратно-пирамидальный активированный комплекс в результате понижения положительного заряда на атоме металла. Эта стабилизация также способствует протеканию реакции замещения, и продукт будет чистым *цис*-изомером. Когда те же лиганды находятся в *транс*-положении до тех пор, пока комплекс не перегруппируется в тригонально-бипирамидальную форму, доступной для  $\pi$ -связывания орбитали не будет (рис. 11.52). Такая форма комплекса повышает энергию активации, затрудняет в большой степени реакции замещения и приводит к образованию смеси изомеров. Лиганды, не способные проявлять *цис*-эффект, — это те, у которых отсутствует неподеленная пара, например аммиак, или те, которые проявляют  $\pi$ -донорную способность, например  $\text{NO}_2^-$ . Лиганды, которые могут быть  $\pi$ -донорами и  $\pi$ -акцепторами ( $\text{N}_3^-$ ), также не проявляют *цис*-эффекта.

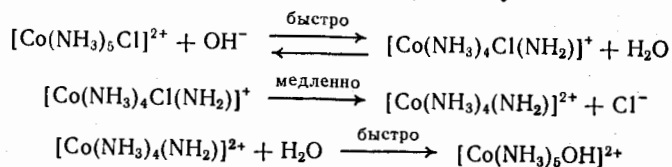
Скорость реакции акватации не зависит от концентрации замещающего лиганда ( $\text{H}_2\text{O}$ ), что является дополнительным доказательством диссоциативного механизма этой реакции замещения. Константа скорости таких реакций замещения на лиганд  $\text{OH}^-$  в  $10^6$  раз больше, чем для реакций акватации. Установлено, что реакции обмена на ион  $\text{OH}^-$  являются реакциями второго порядка и скорость снижения концентрации исходного комплекса определяется выражением

$$-\frac{d[\text{комплекс}]}{dt} = k[\text{комплекс}][\text{OH}^-]$$

Этот факт можно было бы считать доказательством ассоциативного  $S_N2$ -механизма:



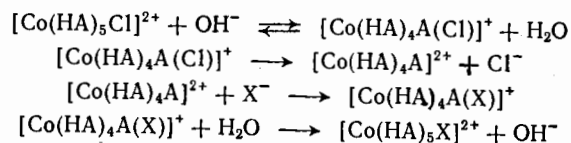
Однако в действительности реакция происходит по альтернативному механизму хотя бы потому, что семикоординационные комплексы менее устойчивы по сравнению с пятикоординационными. Наиболее вероятный механизм следующий:



Поскольку первая из этих реакций обратимая и концентрация амидокомплекса зависит от концентрации гидроксид-ионов в растворе, скорость всего процесса замещения должна быть пропорциональна концентрации гидроксид-ионов.

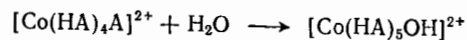
Этот механизм ( $S_N1$ ) объясняет тот факт, почему реакции обмена на гидроксид-ион протекают с большой скоростью. Ион  $\text{OH}^-$  депротонирует лиганд  $\text{NH}_3$ , а другие замещающие лиганды этого вызвать не могут. Такой механизм можно применять для объяснения реакций замещения с участием комплексов, в которых лиганды могут отдавать протоны. Поэтому для комплексов  $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$  не обнаружено зависимости скорости снижения их концентрации в щелочной среде от концентрации ионов  $\text{OH}^-$ .

Если гидроксид-ион ускоряет реакцию только путем депротонирования лигандов, а не в результате непосредственного вступления в реакцию, то следует предположить, что возможен переход в пятикоординационный активированный комплекс больших количеств некоторого иона  $\text{X}^-$ , отличного от  $\text{OH}^-$ :



где  $\text{HA}$  и  $\text{A}^-$  — лиганд-кислота и лиганд-сопряженное основание ( $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2^-$ ).

Однако установлено, что в водном растворе единственным продуктом является комплекс  $[\text{Co}(\text{HA})_5\text{OH}]^{2+}$ , образующийся по реакции



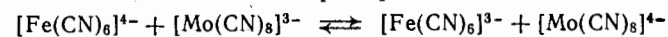
Вероятно, это происходит потому, что концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  настолько больше концентрации  $\text{X}^-$  в водном растворе, что последняя реакция протекает быстрее реакции ассоциации  $\text{X}^-$

с активированным комплексом. При проведении подобных реакций в неводном растворителе, таком, как диметилсульфоксид, реакции ассоциации для  $\text{X}^-$  обнаружены, например, при замещении лиганда в комплексном катионе *транс*-нитрохлоробис(этилендиамин)кобальт(III) [164]. В этих условиях реакция катализируется небольшим количеством гидроксид-ионов, но лиганд  $\text{OH}^-$  отсутствует в продукте реакции при больших концентрациях конкурирующих нуклеофилов, как, например, нитрит-, азид- или тиоцианат-ионы. Все описанные реакции замещения с участием октаэдрических комплексов подчиняются  $S_N1$ -механизму [165].

Отметим еще раз реакции замещения в октаэдрических комплексах, например, в комплексах  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ , протекающие по ассоциативному  $S_N2$ -механизму. Реакции замещения на ионы типа  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  идут в несколько раз быстрее реакций обмена воды; это указывает на то, что входящий лиганд ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) играет активную роль в переходном состоянии, соответствующем семикоординационному комплексу. Дополнительное доказательство дает объем активации,  $\Delta V^\ddagger$ . Для реакций с участием комплексов кобальта(III) значения  $\Delta V^\ddagger$  положительны, что характерно для реакций диссоциации активированного комплекса. Наоборот, обмен воды в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  протекает с отрицательными значениями  $\Delta V^\ddagger$ , что указывает на ассоциативный механизм реакции.

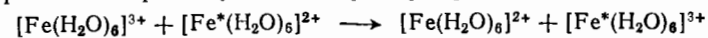
## 11.12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

На первый взгляд кажется, что окислительно-восстановительные реакции осуществляются как простое столкновение реагирующих частиц — восстановителя и окислителя и при этом имеет место перенос электрона от первого ко второму. Реакции в растворе осложнены тем, что окисленные и восстановленные формы часто являются комплексами, центральные атомы которых блокированы лигандами, а также молекулами растворителя во второй зоне сольватации [156, 166, 167]. В реакциях, протекающих по внешнесферному механизму, координационные сферы не изменяются. Рассмотрим реакцию



Механизм этой реакции приближается к простой модели прямого столкновения реагирующих частиц и заключается в переносе электронов от одного устойчивого комплекса к другому.

Сравним с предыдущей следующую реакцию:



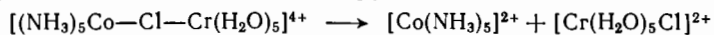
Эту реакцию нельзя трактовать как простое столкновение ионов, поскольку энергия Гиббса активации равна  $\Delta G^\ddagger \approx 33$  кДж/моль. Возникает вопрос — почему значение  $\Delta G^\ddagger$  не

равно нулю. Следует иметь в виду, что длины связей Fe—O в комплексах Fe<sup>II</sup> и Fe<sup>III</sup> не одинаковы. Если бы имел место простой перенос электрона без внешнего энергетического воздействия, то в качестве продуктов реакции образовались бы комплекс Fe<sup>II</sup> с длиной связей Fe—O, типичной для комплексов Fe<sup>III</sup> (исходный центральный атом Fe<sup>III</sup> приобретает электрон и переходит в атом Fe<sup>II</sup>), и комплекс Fe<sup>III</sup> с длиной связей Fe—O, типичной для комплексов Fe<sup>II</sup> (исходный центральный атом Fe<sup>II</sup>, отмеченный звездочкой, теряет электрон и переходит в атом Fe<sup>III</sup>). Это явное нарушение первого закона термодинамики, поскольку перенос электрона требует совершения работы над системой. Вероятно, фактический процесс происходит с укорочением связей в комплексе Fe<sup>II</sup> и удлинением связей в комплексе Fe<sup>III</sup> с последующим переносом электрона (так называемая теория Маркуса, см. [156, 168]).

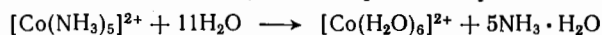
В реакциях, протекающих по внутрисферному механизму, в процесс переноса электрона от одного центрального атома к другому вовлечены лиганды. Первой изученной реакцией с механизмом этого типа было восстановление комплекса [Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> с помощью [Cr<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Этот пример интересен тем, что атомы Co<sup>III</sup> и Cr<sup>III</sup> образуют инертные комплексы, а Co<sup>II</sup> и Cr<sup>II</sup> — подвижные (см. рис. 11.50). Лиганд Cl<sup>-</sup>, прочно соединенный с центральным атомом Co<sup>III</sup> в инертном комплексе, может вытеснить лиганд H<sub>2</sub>O из подвижного комплекса Cr<sup>II</sup> с образованием промежуточного комплекса с мостиковым лигандом:



В данной реакции перенос электрона осуществляется между атомами металлов внутри двухъядерного комплекса (Co<sup>III</sup> переходит в Co<sup>II</sup>, а Cr<sup>II</sup> в Cr<sup>III</sup>). В промежуточном комплексе после переноса электрона фрагмент с центральным атомом Cr<sup>III</sup> — инертный, а фрагмент с Co<sup>II</sup> — подвижный, поэтому промежуточный комплекс диссоциирует:



Пятикоординационный комплекс [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, так же как и катион гексаамминкобальта (II), в водном растворе чрезвычайно подвижен и, следовательно, быстро подвергается акватации:

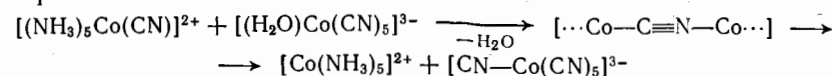


Формально такая внутрисферная реакция заключается в переносе лиганда Cl<sup>-</sup> от комплекса кобальта (III) к комплексу хрома (II), что уменьшает степень окисления кобальта и увеличивает степень окисления хрома в продуктах. Дополнительное доказательство правильности предложенного механизма можно получить при изучении реакции в растворе, содержащем свободные меченые хлорид-ионы. В продукте [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> меченых хлорид-лигандов не обнаружено, что свидетельствует

о внутрисферном переносе лиганда Cl<sup>-</sup> через стадию образования комплекса с мостиковым лигандом и последующий разрыв связи Co—Cl, а не о переносе свободных хлорид-ионов.

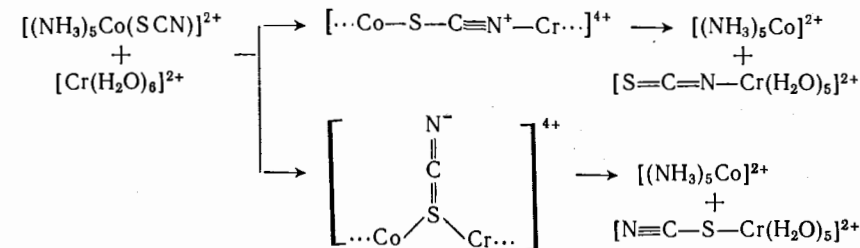
Внутрисферный механизм такого типа позволяет указать на несколько следствий. Во-первых, он обязательно включает перенос лиганда из одной координационной сферы в другую. Во-вторых, скорость реакции, подобной описанной выше, не может превышать скорость обмена лигандов в отсутствие окислительно-восстановительной реакции, поскольку обмен лигандов происходит. В-третьих (и это менее очевидно), реакция с участием одного из реагентов будет иметь нулевой порядок. Если определяющей скоростью стадией является отрыв лиганда от первого комплекса с образованием координационного места для мостикового лиганда, то реакция для этого комплекса и свободного лиганда будет иметь первый порядок, но для второго комплекса (который не изменяется на данной стадии) реакция будет нулевого порядка. Однако если определяющей скоростью стадией является вступление в реакцию второго комплекса (который образует с первым мостиковый промежуточный продукт), то реакция будет иметь первый порядок для второго комплекса, но нулевой порядок для первого [156, 169].

Если мостиковый лиганд — многоатомный, то полученный продукт может и не быть термодинамически устойчивым изомером связи:

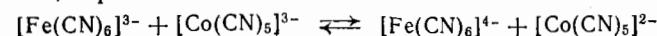


В этой реакции образуется цианоккомплекс Co<sup>III</sup>, в котором пять лигандов присоединены донорными атомами С, а шестой лиганд — донорным атомом N в результате разрыва связи в промежуточном продукте.

Ниже показан пример образования обоих изомеров связи при одновременной и разной координации мостикового лиганда [170]:



Наконец, обнаружено, что если мостиковый лиганд стабилизирует в большей степени промежуточный комплекс, чем продукт с переносом лиганда, то отрыв лиганда не наблюдается [171]. Так, в реакции

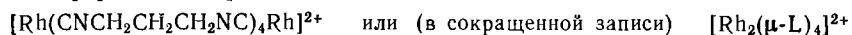


лиганд  $\text{CN}^-$ , по-видимому, сильнее связан через атом С в продукте  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , чем в предполагавшемся после переноса этого лиганда продукте  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  со связью  $\text{Co}-\text{NC}$ . Это соответствует тому, что циано-С-лиганд стабилизирует больше  $d^6$ -конфигурацию атома  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , чем циано-N-лиганд —  $d^6$ -конфигурацию атома  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

### 11.13. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

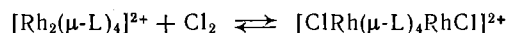
Фотохимические реакции привлекают все большее внимание в неорганической химии [172, 173]. Изучение фотохимических реакций способствует лучшему теоретическому пониманию свойств комплексных соединений и механизмов реакций с их участием и нахождению областей практического применения этих реакций.

Ниже рассмотрены некоторые наиболее характерные фотохимические неорганические реакции. Синтезирован мостиковый димер родия (I) [173]:

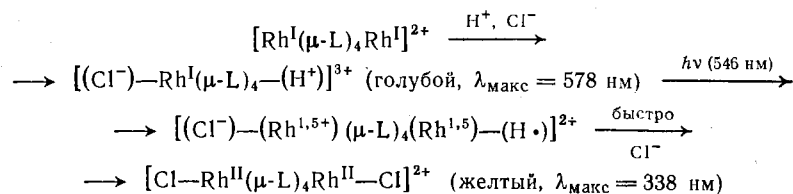


Родию (I) отвечает электронная конфигурация  $d^8$ , а расположению донорных атомов — геометрическая форма плоского квадрата. В сочетании с короткими триметиленовыми мостиками это приводит к тому, что расстояние  $\text{Rh}-\text{Rh}$  составляет только 326 пм, что длиннее связи  $\text{Rh}-\text{Rh}$ , но, вероятно, несколько короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов с учетом возможности взаимодействия двух заполненных  $d_{z^2}$ -србиталей атомов родия. Доказательством такого взаимодействия двух орбиталей служит смещение частоты перехода  ${}^1A_{1g}(d_{z^2}) \rightarrow {}^1A_{2u}$ .

Комплекс  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4]^{2+}$  в 12 М хлороводородной кислоте образует голубой раствор. При облучении светом с длиной волны, равной 546 нм, голубая окраска раствора переходит в желтую. Одновременно выделяется газообразный водород. Спектр поглощения желтого раствора идентичен спектру продукта окисления комплекса  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4]^{2+}$  хлором до комплекса родия (II):

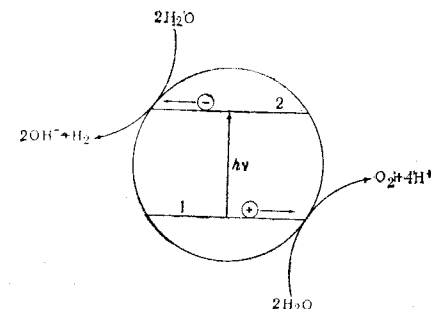


Предполагаемый механизм фотохимической реакции окисления  $\text{Rh}^{\text{I}}$  до  $\text{Rh}^{\text{II}}$  в 12 М растворе  $\text{HCl}$  следующий:

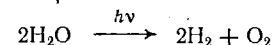


Реакции, подобные приведенной выше, представляют значительный интерес в связи с возможным фотохимическим раз-

Рис. 11.53. Схема промотирования электрона из валентной зоны (1) в зону проводимости (2) коллоидной частицы  $\text{CdS}$  при фотохимическом разложении воды

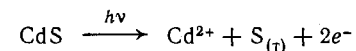


ложением воды с участием катализатора:



При фотохимическом окислении  $\text{Rh}^{\text{I}}$  до  $\text{Rh}^{\text{II}}$  образуется водород. Если будет найдена подходящая реакция восстановления  $\text{Rh}^{\text{II}}$  до  $\text{Rh}^{\text{I}}$ , в которой получался бы газообразный кислород, то каталитический цикл стал бы законченным и оказалось бы возможным с помощью солнечной энергии производить водород и кислород из воды.

Весьма важным представляется потенциальное использование фотополупроводников, как, например, сульфида кадмия (II), в фотолизе воды. Фотон может промотировать электрон из валентной зоны в зону проводимости  $\text{CdS}$  (рис. 11.53). Для того чтобы осуществить этот перенос с помощью облучения, энергетический зазор между зонами (т. е. ширина запрещенной зоны) должен быть равным  $h\nu$  для видимого (но не ультрафиолетового) света. Промотированные электроны будут мигрировать через зону проводимости на поверхность полупроводника и вызывать восстановление воды до водорода. Положительные «дырки», в свою очередь, будут мигрировать через валентную зону также на поверхность и обеспечивать окисление воды до кислорода. Следует иметь в виду, что в сульфиде кадмия «дырки» могут вызывать окисление и сульфид-ионов до свободной серы:



Найдено, что добавление к электролиту сульфидных или полисульфидных анионов может предохранять сам полупроводник  $\text{CdS}$  от окисления [174]. Предполагается, что введенный в ту же систему оксид рутения (IV) будет преимущественно катализировать процесс окисления воды, таким образом также защищая систему. Прямое превращение солнечной энергии в источник энергии для расщепления воды на водород и кислород может, таким образом, стать реальностью [175—177].

Путем модифицирования системы, показанной на рис. 11.53, можно разработать способ очистки газовых технологических отходов при нефтеочистке. Например, для разложения сероводорода на водород и серу можно использовать смешанный катализатор (сульфид кадмия + диоксид рутения). В результате вместо загрязняющего окружающую среду сероводорода будут получаться полезные для химической промышленности продукты —  $\text{H}_2$  и сера [178].

11.1. Комплекс  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  парамагнитен, а аналогичный комплекс палладия(II) диамагнитен. Предскажите число изомеров для этих комплексов.

11.2. Обсудите возможности химической идентификации *цис-транс*-изомеров комплексов  $[\text{MA}_2\text{B}_4]$  и *гран-ос*-изомеров комплексов  $[\text{MA}_3\text{B}_3]$  по данным измерения дипольных моментов.

11.3. Объясните, почему пятикоординационные комплексные анионы  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ,  $[\text{ZnCl}_5]^{3-}$  и  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$  можно выделить в виде твердых солей только с катионами типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

11.4. Известно, что комплексы с лигандом трис(2-диметиламиноэтил)амин обладают большей склонностью к геометрической форме ТБП, чем комплексы с лигандом *трет*. Предложите возможное объяснение этого факта.

11.5. Изобразите пространственные формулы всех геометрических и оптических изомеров комплексов  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ .

11.6. Изобразите пространственные формулы изомеров комплекса  $[\text{M}(\text{RNH}_2)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{R}]^+$ , имеющего геометрическую форму квадратной пирамиды с лигандом R- в вершинной позиции. Будут ли изомеры геометрическими или оптическими?

11.7. Какая из двух развернутых молекулярных форм  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{CN}-\text{Co}(\text{CN})_5]$  или  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NC}-\text{Co}(\text{CN})_5]$  более вероятна и почему?

11.8. Составьте развернутую молекулярную формулу для двухъядерного комплекса (см. вопрос 11.7) с мостиковым лигандом  $\text{NCS}^-$ .

11.9. Какой из двух изомерных комплексов  $[\text{Co}(\text{py})(\text{Hdmg})(\text{SCN})]$  или  $[\text{Co}(\text{py})(\text{Hdmg})(\text{NCS})]$  будет термодинамически более устойчивым?

11.10. Составьте пространственные формулы следующих комплексов: а) *цис*-дихлоротетрацианохромат(III)-ион, б) *ос*-трихлоротриамминкобальт, в) *транс*-дихлоробис(триметилфосфин)палладий, г) *гран*-тринитротриаквакобальт.

11.11. Известно, что гексацианоферрат(III) железа(II) легко изомеризуется в комплекс типа берлинской лазури при кипячении в хлороводородной кислоте. Составьте формулу продукта и объясните легкость изомеризации в этих условиях.

11.12. С помощью Приложения 9 составьте развернутую молекулярную формулу каждого из следующих лигандов: *асас*, *бipy*, *сhxp*, *дсга*, *дmf*, *дmso*, *дtr*, *дтра*, *едга*, *ен*, *gly*, *hedta*, *нта*, *phen*, *pn*, *py*, *tap*, *tetpy*, *thf*, *tripy*. Выделите донорные атомы и классифицируйте лиганды по их дентатности. Схематично изобразите координацию этих лигандов центральным атомом.

11.13. Обсудите все возможные способы координации лиганда  $\text{NO}_2^-$ , зная, что он может быть моно- и бидентатным.

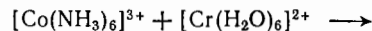
11.14. С помощью Приложения 2 определите элементы, операции симметрии и точечную группу частиц, показанных на рис. 11.3, 11.4, 11.5, 11.15, 11.18, 11.19, 11.31 и 11.34.

11.15. Предскажите продукты следующих реакций между эквимольными количествами веществ:

- а) трихлорокарбонилплатинат(II)-ион + аммиак  $\longrightarrow$
- б) трибромоамминплатинат(II)-ион + аммиак  $\longrightarrow$
- в) трихлоромоноксид(этилен)платинат(II)-ион + аммиак  $\longrightarrow$

11.16. На основе закономерности *транс*-влияния объясните, почему при взаимодействии тетрахлороплатинат(II)иона с а)  $\text{PR}_3$ , б)  $\text{NR}_3$  (мольное отношение 1 : 2) образуются разные изомеры.

11.17. Предскажите, по какому механизму (см. разд. 11.12) будет протекать реакция



11.18. Объясните, в какую область спектра — фиолетовую или красную — произойдет сдвиг полосы поглощения перехода  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2u}$  (см. разд. 11.13).

Обратимся к свойствам отдельных переходных элементов. Рассмотрим устойчивость, различие и сходство их соединений в различных степенях окисления.

Корреляция важных фактов в химии переходных элементов будет проведена на основе описанных ранее теорий. Большая часть материала по химии переходных элементов содержится в химии комплексных соединений (разд. 9 и 10), металлоорганических соединений (разд. 13), лантаноидов и актиноидов (разд. 16) и биологических систем (разд. 18). Здесь будет уделено внимание изменению свойств переходных элементов вдоль периодов (Sc—Zn, Y—Cd, La—Hg) и внутри групп ПерIODической системы, например, Ti—Zr—Hf, Cu—Ag—Au, а также по устойчивости степеней окисления отдельных элементов.

По мере увеличения эффективного атомного номера в ряду переходных элементов размеры их атомов уменьшаются. Влияние поля лигандов нарушает эту закономерность, и на кривых зависимости ионных радиусов от порядкового номера появляются минимумы для  $d^6$ -ионов в низкоспиновом состоянии (рис. 10.17). Уменьшение ионных радиусов приводит к образованию более устойчивых комплексов; свой вклад в устойчивость вносит и энергия стабилизации полем лигандов. Увеличение степени связывания  $d$ -электронов с  $\pi$ -орбиталями лигандов (особенно для переходных элементов в низких степенях окисления) повышает «мягкость» ионов к концу переходных рядов.

Различия между переходными элементами разных периодов детально будут обсуждены ниже, а сейчас отметим лишь несколько характерных особенностей. Более тяжелые переходные металлы являются менее реакционноспособными, но они более легко окисляются до высших степеней окисления. Переходные элементы четвертого и пятого периодов более близки по энергиям ионизации (по сравнению с шестым периодом), но по химическим свойствам ближе элементы пятого и шестого периодов (их и рассматривают обычно вместе, а элементы четвертого периода отдельно).

Первые энергии ионизации атомов переходных элементов приведены в табл. 12.1. Между элементами 4-го и 5-го периодов, находящимися в одной группе, различие очень мало. В IIIB группе значение для La ниже, чем можно было бы ожидать ввиду его больших размеров по сравнению с Y. Заполнение  $4f$ -подуровня приводит к увеличению энергий ионизации и уменьшению размеров (лантаноидное сжатие). Подробно это будет обсуждено в разд. 17, а здесь отметим, что, во-первых, вследствие лантаноидного сжатия атомы элементов 6-го периода IVB—IIB групп имеют те же размеры, что и их более лег-

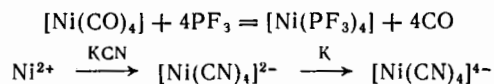
Таблица 12.1. Первые энергии ионизации переходных элементов  
(в кДж/моль)

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIБ
4 период	632	658	651	654	710	760 759 738	747	907
5 период	616	661	665	686	703	712 721 806	732	869
6 период	539	680	762	771	761	840 880 870	891	1099

кие аналоги, а во-вторых, они труднее окисляются. Последнее коррелирует с ростом их энергий ионизации. Таким образом, относительно небольшие размеры, тяжелые ядра и прочно удерживаемые электроны делают эти элементы в свободном виде наиболее плотными ( $\rho_{Os} = 22,5 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{Ir} = 22,4 \text{ г/см}^3$ ).

Влияние лантаноидного сжатия не всегда приводит к уменьшению реакционной способности этих элементов. Так, у них наблюдается увеличение способности к использованию *d*-орбиталей при образовании  $\pi$ -связей, примерами чего являются плоскокватратные комплексы платины(II) и октаэдрические комплексы вольфрама(0) [1].

В комплексных соединениях низкие степени окисления комплексообразователей стабилизируются при наличии в их составе таких частиц, как трифторид фосфора  $\text{PF}_3$  или цианид-ион  $\text{CN}^-$ , являющихся хорошими  $\pi$ -связывающими лигандами. Например, можно получить следующие комплексы никеля(0):



Другими примерами соединений с низкими степенями окисления являются комплексы с тиолентиолатными лигандами (см. разд. 11.4) и с 2,2'-бипиридилем, в которых металл находится в степенях окисления (+I), (0) и даже (-I).

В табл. 12.2 приведены известные степени окисления и примеры соединений металлов первого переходного ряда (4*d*-элементов). Можно отметить общую тенденцию изменения числа степеней окисления от минимального в начале и конце ряда (Sc и Zn) до максимального в середине (Mn). Малое число степеней окисления для крайних членов ряда связано или с малым числом электронов, участвующих в образовании связей (Sc, Ti), или с большим числом *d*-электронов, не участвующих в образовании связей (Cu, Zn). Устойчивость высоких степеней окисления последних членов ряда понижается с ростом эффективного атомного номера, поскольку при этом снижается энергия *d*-орбиталей, т. е. растет инертность *d*-электронов [2, 3]. Элементы начала ряда почти не образуют соединений без участия *d*-электронов. Так, соединения скандия(II) неизвестны.

Соединения титана(IV) более устойчивы, чем соединения титана(III), которые, в свою очередь, значительно более устойчивы, чем соединения титана(II). В конце ряда — для цинка — наоборот, единственной степенью окисления является (+II), а соединения никеля(II) намного устойчивее соединений никеля(III). Таким образом, в начале ряда, вплоть до марганца, устойчивыми будут соединения переходных элементов в максимальной степени окисления, равной сумме *s*- и *d*-электронов ( $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ,  $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_5^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ ), а для последующих элементов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) типичными будут степени окисления (+II) и (+III).

Сходство между ионами различных металлов в соединениях обусловлено сходством не их электронных конфигураций, а степеней окисления, т. е. фактически определяется их зарядом. Например, алюмокальневые квасцы

Таблица 12.2. Степени окисления центральных атомов (4*d*-элементов) в их комплексах

Степень окисления	Группа				
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
VII					$\text{MnO}_4^-$
VI				$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^{2-}$
V			$\text{VO}_3^-$	$\text{CrO}_4^-$	$\text{MnO}_3^-$
IV		$\text{TiO}_2$	$[\text{VOF}_4]^{2-}$	$\text{CrO}_4^-$	$\text{MnO}_2$
III	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
II		$\text{TiCl}_2$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
I				$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^+$	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$
0		$[\text{Ti}(\text{dipy})_3]$	$[\text{V}(\text{dipy})_3]$	$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]$	$[\text{Mn}(\text{dipy})_3]$
-I			$[\text{V}(\text{dipy})_3]^-$	$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^-$	$[\text{Mn}(\text{dipy})_3]^-$
-II				$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{2-}$	
-III			$[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{3-}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$
Степень окисления	VIIIB			IB	IIБ
VI	$\text{FeO}_4^{2-}$				
V	$\text{FeO}_3^-$				
IV	$\text{FeO}_4^-$	$[\text{CoF}_6]^{2-}$	$[\text{NiF}_6]^{2-}$	$[\text{CuF}_6]^{2-}$	
III	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{NiF}_6]^{3-}$	$[\text{CuF}_6]^{3-}$	
II	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
I		$[\text{Co}(\text{dipy})_3]^+$	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]^+$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	
0	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]$	$[\text{Co}(\text{dipy})_3]$	$[\text{Ni}(\text{dipy})_2]$		$[\text{Zn}(\text{dipy})_3]$
-I	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^-$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$			
-II	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$				

Обозначение: L — N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.



$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  изоморфны с хромокалиевыми квасцами  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , и замещением иона  $Cr^{3+}$  на ион  $Al^{3+}$  можно приготовить смешанные квасцы. В этом случае оба катиона имеют одинаковый заряд и близкие ионные радиусы ( $r_{Al} = 53$  пм,  $r_{Cr} = 62$  пм). Сходны между собой ионы  $Mg^{2+}$  ( $r = 72$  пм),  $Mn^{2+}$  ( $r = 82$  пм) и  $Zn^{2+}$  ( $r = 75$  пм) несмотря на то, что катион магния имеет конфигурацию благородного газа ( $s^2p^6$ ), а другие содержат  $d$ -электроны ( $d^5$  и  $d^{10}$ ). Близкое сходство ионов лантаноидов (см. разд. 16) также объясняется их одинаковым зарядом и примерно одинаковыми размерами ионов. Такое сходство, которое больше зависит от заряда, чем от электронной конфигурации, можно назвать физическим — это сходство таких физических свойств соединений, как кристаллическая структура и, следовательно, растворимость и склонность к осаждению. Так, сосаждение чаще связано с одинаковыми степенями окисления, чем с природой ионов. Например, элемент — носитель для радиоактивного индикатора не обязательно должен быть из того же химического семейства, что и радиоактивный изотоп. Технеций (VII) может сосаждаться не только с перенат-ионом, но и с перхлорат-, периодат- и тетрафтороборат (III)-ионами. Соединения свинца (II) имеют примерно ту же растворимость, что и соединения тяжелых щелочноземельных элементов. Таллий (I) ( $r = 150$  пм) по физическим свойствам часто напоминает катион калия ( $r = 138$  пм). Например, он образует растворимые соли — нитрат, карбонат, ортофосфат, сульфат и фторид. Катион таллия (I) способен внедряться во многие калийсодержащие ферменты, в результате чего продукты метаболизма становятся чрезвычайно ядовитыми. Однако электронное строение катионов также может влиять на свойства соединений, например, на поляризацию анионов (см. разд. 4.5), поэтому по отношению к тяжелым галогенам катион  $Tl^+$  больше напоминает катион  $Ag^+$ , чем  $K^+$ .

Среди свойств, зависящих от заряда катиона, есть одно химическое — это координационное число (КЧ). Катионы с большим зарядом имеют, как правило, и большее координационное число, например, ср.  $Co^{2+}$  (КЧ = 4 и 6) и  $Co^{3+}$  (КЧ только 6);  $Mn^{2+}$  (КЧ = 4 в  $[MnCl_4]^{2-}$ ) и  $Mn^{4+}$  (КЧ = 6 в  $[MnF_6]^{2-}$ ), что соответствует принципу электронеutrальности Полинга (см. разд. 10.1). Отметим, однако, что этого не наблюдается в кислородных соединениях элементов в наиболее высоких степенях окисления ( $Cr^{VI}$ ,  $Mn^{VII}$ ,  $Os^{VIII}$ ), так как начинает преобладать тенденция к образованию двойных связей металл — кислород со значительным  $\pi$ -связыванием кислорода с центральным атомом; такие соединения, как правило, тетраэдрические ( $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $OsO_4$ ).

## 12.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СКАНДИЙ — ЦИНК

Рассмотрим химические свойства элементов первого переходного ряда в зависимости от электронных конфигураций ионов\*. Магнитные моменты большинства их соединений хорошо аппроксимируются чисто спиновыми составляющими, т. е. орбитальный вклад в общий магнитный момент невелик. Тогда магнитный момент (в магнетонах Бора) определяется выражением  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ , где  $n$  — число неспаренных электронов (подробнее см. [5]). Наиболее часто встречающиеся координационные числа для элементов первого переходного ряда равны 4 и 6, другие значения КЧ сравнительно редки. В зависимости от свойств металла и лигандов образуются как низкоспиновые, так и высокоспиновые комплексы.

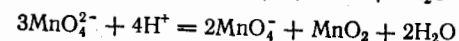
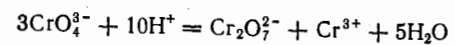
$d^0$ -Конфигурация. Такую конфигурацию имеют атомы переходных элементов со степенью окисления, равной номеру группы, от  $Sc^{III}$  до  $Mn^{VII}$  (но  $Fe^{VIII}$  уже неизвестно).

\* Детальное описание химии отдельных элементов см. в [4].

Все ионы металлов с  $d^0$ -конфигурацией являются жесткими кислотами и обычно имеют малую склонность к образованию комплексов. Они не могут быть восстановителями (нет валентных электронов для отдачи), а склонность быть окислителями вдоль ряда возрастает и максимальна у ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  и  $MnO_4^-$  в кислотной среде. Поэтому их химия довольно проста. Такой ион, как  $Sc^{3+}$ , является в водном растворе простым гидратированным ионом. Элементы в более высоких степенях окисления ( $Cr^{VI}$ ,  $Mn^{VII}$ ) склонны к образованию оксоанионов. Оксиды этих элементов нерастворимы ( $TiO_2$ ), а оксоионы амфотерны ( $VO_2^+$ ,  $VO_3^{3-}$ ).

Несколько слов об отдельных элементах. Для скандия  $d^0$ -конфигурация является единственной в его соединениях; она же является устойчивой для титана в его галогенидах  $TiX_4$ , оксиде  $TiO_2$  и фторокомплексе  $[TiF_6]^{2-}$ . Ванадий (V) существует в виде ортованадат-иона  $VO_3^{3-}$  и поливанадат-ионов (см. разд. 14.1); при очень низких pH основной частицей является катион диоксованадия (V)  $VO_2^+$ . Соединения ванадия (V) являются окислителями, следовательно, для химии ванадия важными будут также некоторые другие степени окисления. Сильные окислительные свойства  $Cr_2O_7^{2-}$  и  $MnO_4^-$  указывают на их неустойчивость по сравнению с соединениями хрома и марганца в более низких степенях окисления.

$d^1$ -Конфигурация. Соединения с такой конфигурацией ионов не являются устойчивыми. Эта конфигурация неизвестна для скандия; соединения  $Ti^{III}$  являются сильными восстановителями. Ионы последующих элементов имеют тенденцию к диспропорционированию и переходу в более устойчивые конфигурации, например:



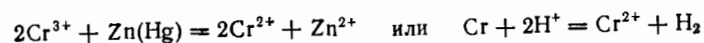
Единственным важным соединением с  $d^1$ -конфигурацией является катион ванадила  $VO^{2+}$  — наиболее устойчивая форма ванадия в водном растворе.

$d^2$ -Конфигурация. Такую конфигурацию имеют  $Ti^{II}$ , соединения которого являются сильными восстановителями, и  $Fe^{VI}$ , образующее соединения с сильными окислительными свойствами. Она не является особенно устойчивой конфигурацией. Соединения  $Ti^{II}$  и  $V^{III}$  используют в качестве восстановителей, а соединения  $Cr^{IV}$  и  $Mn^{V}$  встречаются редко. Феррат-ион  $FeO_4^{2-}$  образуется при окислении железа или его соединений в жестких условиях; он умеренно устойчив в щелочной среде, но при понижении pH становится сильным окислителем.

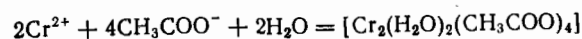
$d^3$ -Конфигурация. Состояния с такой конфигурацией обычно неустойчивы; катион  $V^{2+}$  является сильным восстанови-

телем, а соединения  $Mn^{IV}$  — сильными окислителями\*. Однако  $Cr^{3+}$  представляет собой наиболее устойчивую форму существования хрома в водном растворе. В октаэдрическом поле лигандов  $d^3$ -конфигурация является энергетически выгодной из-за наличия наполовину заполненного подуровня  $t_{2g}^3$ .

$d^4$ -Конфигурация. Есть лишь несколько примеров состояний элементов с этой конфигурацией. Ион  $Cr^{2+}$ , хотя он и является сильным восстановителем, можно легко получить по реакциям



Для последней реакции требуется очень чистый хром, чтобы предотвратить образование катионов  $Cr^{3+}$ . Добавление раствора  $Cr^{2+}$  к насыщенному раствору ацетата натрия приводит к осаждению тетраацетатодиаквадихрома:



Комплекс представляет собой малорастворимые красные кристаллы, относительно устойчивые к окислению, и содержит связь металл — металл (см. разд. 14.4).

Соединения марганца (III) либо проявляют сильные окислительные свойства, либо подвергаются диспропорционированию. Комплексы  $Mn^{III}$  довольно неустойчивы, за исключением  $[Mn(CN)_6]^{3-}$ , который легко образуется при стоянии на воздухе раствора, содержащего  $Mn^{2+}$  и избыток  $CN^-$ . Известно также несколько соединений железа (IV).

Эта конфигурация является первой из рассмотренных, для которой характерно образование как высокоспиновых, так и низкоспиновых октаэдрических комплексов. Чаще встречаются высокоспиновые\*\*, хотя цианоккомплексы ионов  $Cr^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  являются низкоспиновыми.

$d^5$ -Конфигурация. Такую конфигурацию имеют ионы  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , играющие большую роль в химии марганца и железа. Они достаточно устойчивы, хотя  $Fe^{3+}$  можно восстановить до  $Fe^{2+}$ . Обменная энергия благоприятствует высокоспиновой конфигурации, и большинство известных комплексов являются высокоспиновыми. К небольшому числу исключений относятся  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и  $[Fe(dipy)_3]^{3+}$ . Интересно и в некоторой степени неожиданно, что низкоспиновым является  $d^5$ -комплекс  $[CoF_6]^{2-}$ ; по-видимому, в нем энергия притяжения

\* Относительная устойчивость оксида  $MnO_2$  объясняется тем, что он не взаимодействует с водой.

\*\* Известные комплексы  $Fe^{IV}$  состава  $[Fe(diars)_2X_2]^{2+}$  являются низкоспиновыми. Это указывает на сильную тенденцию к спариванию спинов под действием высокого заряда катиона, преодолевающего здесь стремление лигандов с разными полями (diars — сильное, галогенид-ион  $X^-$  — слабое поле) создавать искаженно-квадратное окружение центрального атома, которое благоприятствует высокоспиновой  $d^4$ -конфигурации.

катиона перекрывает обменную энергию  $d^5$ -конфигурации и энергию слабого поля фторид-иона [6]. В высокоспиновых октаэдрических  $d^5$ -комплексах  $d-d$ -переходы являются запрещенными по спину, поэтому такие комплексы  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  бесцветны или почти бесцветны.

$d^6$ -Конфигурация. Наибольшее значение энергии стабилизации полем лиганда в октаэдрических комплексах с лигандами, создающими сильное поле, наблюдается при  $d^6$ -конфигурации центрального атома. Железо (II) сравнительно устойчиво, хотя и является мягким восстановителем. Кобальт (III) чрезвычайно устойчив в присутствии лигандов с сильным полем, но является сильным окислителем при их отсутствии. Все соединения никеля (IV) — сильные окислители.

Из этих примеров хорошо видно влияние заряда на склонность к спариванию спинов. Большинство комплексов  $Fe^{II}$  — высокоспиновые, кроме  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(NO^+)(CN)_5]^{2-}$  и  $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ . Кобальт (III), наоборот, склонен к образованию низкоспиновых комплексов; исключениями являются комплексы, содержащие лиганды со слабым полем, например  $[CoF_6]^{3-}$  и  $[Co(H_2O)_3F_3]$ . Наконец,  $Ni^{IV}$  даже при наличии слабого поля лигандов образует низкоспиновые комплексы, например, диамагнитный  $[NiF_6]^{2-}$ .

$d^7$ -Конфигурация. Единственно важным ионом с такой конфигурацией является  $Co^{2+}$ , хотя известно несколько соединений  $Ni^{III}$ . Кобальт (II) образует тетраэдрические комплексы, например  $[CoCl_4]^{2-}$ , плоскоквадратные —  $[Co(Hdmg)_2]$ , квадратно-пирамидальные —  $[Co(OAsMePh_2)_4(ClO_4)]^+$ , тригонально-бипирамидальные —  $[Co(Me_6tren)Br]^+$  и октаэдрические —  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ . Несмотря на склонность  $Co^{II}$  к тетраэдрическому окружению особенно большими по размерам лигандами, недостаточная стабилизация полем этих лигандов является причиной образования комплексов и другой геометрии. Катион кобальта (II) устойчив в водном растворе, но в присутствии лигандов с сильным полем он легко окисляется и образуются комплексы  $Co^{III}$ . Комплексы  $Ni^{III}$  (изоэлектронного с  $Co^{II}$ ) являются сильными окислителями.

$d^8$ -Конфигурация. Эта конфигурация является идеальной для образования низкоспиновых плоскоквадратных комплексов с лигандами, обладающими сильным полем. Как правило, они имеют красную или желтую окраску, хотя изредка могут быть и другого цвета. Тетраэдрические высокоспиновые комплексы образуются преимущественно лигандами большого размера, такими, как оксид трифенилфосфина или галогенид-ионы. Интересным исключением является комплекс  $[Ni(SPM_2NPM_2S)_2]$ , в котором никель тетраэдрически окружен атомами серы, хотя здесь нет стерических затруднений для образования плоскоквадратной формы, которая найдена в подобных комплексах, например  $[Ni(NHPPPh_2NPPPh_2NH)_2]$  [7]. Тетраэдрические комплексы никеля (II) обычно темно-синие или

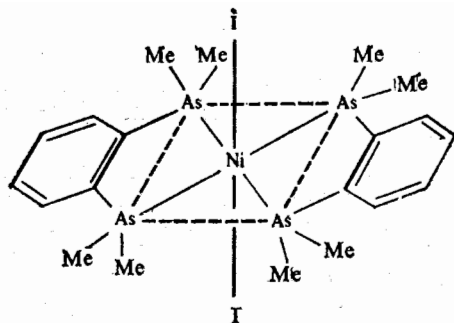


Рис. 12.1. Строение комплекса динодобис(о-фениленбис(диметиларсин))никель

сине-зеленые, что объясняется интенсивной полосой поглощения при переходе  $T_1(F) \rightarrow T_1(P)$ .

Пятикоординационные комплексы  $Ni^{II}$  могут быть как высоко-, так и низкоспиновыми в зависимости от природы лигандов. С мягкими координированными атомами, такими, как сера, фосфор или мышьяк, преимущественно образуются низкоспиновые, а с азотсодержащими лигандами — высокоспиновые комплексы, имеющие как тригонально-бипирамидальную, так и квадратно-пирамидальную форму [8] (см. разд. 11.3).

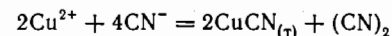
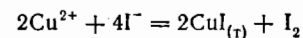
Шестикоординационные комплексы  $Ni^{II}$  могут содержать одинаковые лиганды, как в  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  и  $[Ni(en)_3]^{2+}$ , или различные — в экваториальных и аксиальных позициях. Первые, как это следует из теории октаэдрического поля лигандов, парамагнитны (два неспаренных электрона). Вторые образуются как продукты реакции плоскоквadratных комплексов с двумя дополнительными лигандами (в частности, молекулами растворителя). Тетрагональное искажение в этом случае невелико, так что комплексы становятся парамагнитными, как и чисто октаэдрические. Если экваториальные и аксиальные лиганды сильно различаются по их месту в спектрохимическом ряду, например, лиганды комплекса на рис. 12.1, то комплекс будет диамагнитным. Тетрагональное искажение у таких комплексов велико, и они, по существу, являются плоскоквadratными; лиганды со слабым полем, такие, как иодид-ион, выталкивают электроны на  $d_{z^2}$ -орбиталь и спаривают их; комплексы становятся диамагнитными (подробнее см. разд. 10.2) [9].

Известны некоторые соединения меди(III), например ион  $CuO_2^-$ . Можно ожидать, что свойства таких соединений будут аналогичными свойствам соединений  $Ni^{III}$  с плоскоквadratной геометрией, однако это не так. Все неорганические соединения  $Cu^{III}$  являются очень сильными окислителями. Недавно относительно устойчивые соединения  $Cu^{III}$  обнаружили в биологических системах.

Известно немного примеров комплексов  $Co^I$ ; так, действие витамина  $B_{12}$  определяется этой степенью окисления кобальта (см. разд. 18.2).

$d^9$ -Конфигурация. Эта конфигурация отвечает соединениям меди(II). Она не обладает ни устойчивостью полностью заполненного  $d$ -подуровня, ни энергией стабилизации полем лиганда, возможной для  $d^8$ -конфигурации. Медь(II) может быть легко восстановлена до соединений  $Cu^I$ . Вследствие эффекта Яна — Теллера шестикоординационные комплексы тетрагонально искажены. Известен ряд пятикоординационных комплексов (квадратно-пирамидальных, тригонально-бипирамидальных), а также четырехкоординационных (плоскоквadratных, тетраэдрических).

$d^{10}$ -Конфигурация. В первом переходном ряду эту конфигурацию имеют лишь ионы  $Cu^+$  и  $Zn^{2+}$ . Соединения меди(I) являются хорошими восстановителями, однако это состояние может быть стабилизировано осаждением малорастворимых солей, например:



Соединения цинка(II) являются наиболее устойчивыми для этого элемента.

Сферически симметричной  $d^{10}$ -конфигурации не свойственна стабилизация полем лиганда, поэтому геометрия частиц определяется другими факторами. Для  $Cu^I$  преимущественной оказывается линейная форма ( $sp$ -гибридизация) с координационным числом 2, хотя известны примеры трех- и четырехкоординационных (тетраэдрических) комплексов. Цинк(II) обычно образует тетраэдрические комплексы, например  $[ZnCl_4]^{2-}$ , реже — октаэдрические, например  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ; известны также тригонально-бипирамидальные и квадратно-пирамидальные комплексы (разд. 11.3).

## 12.2. ХИМИЯ ТЯЖЕЛЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Подробное рассмотрение описательной химии тяжелых переходных элементов выходит за рамки этой книги (см. в [4]). Многие аспекты химии этих элементов, такие, как соединения с кратными связями металл — металл, кластеры, металлоорганические комплексные соединения, отражены в соответствующих разделах. Здесь мы ограничимся лишь описанием сходства и различия между тяжелыми переходными элементами и их более легкими аналогами.

Обычно координационные числа у элементов второго и третьего переходных рядов выше, чем у элементов первого ряда,

поскольку у них больше на 15—20 пм ионные радиусы\*. Так, тетраэдрическая форма, как  $\text{ReO}_4$ , встречается у тяжелых переходных элементов значительно реже. Плоскоквадратная форма, стабилизированная полем лигандов, обнаружена для атомов с  $d^8$ -конфигурацией ( $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Au}^{III}$ ). Октаэдрическая форма встречается довольно часто; нередки и координационные числа 7, 8, 9, 10.

Тяжелые переходные элементы проявляют явную тенденцию к образованию соединений с более высокими степенями окисления. В то время как степень окисления (+II) известна для всех элементов первого переходного ряда, кроме скандия, для тяжелых переходных элементов она не характерна, и имеется лишь у Cd, Hg, Pd и Pt. Аналоги кобальта — родий и иридий — проявляют степени окисления только (+III) и выше. Соединения хрома (III) являются наиболее устойчивыми, а соединения молибдена и вольфрама в этой степени окисления — сильные восстановители; в химии Mo и W преобладают соединения с их степенью окисления (+VI). В целом устойчивость соединений тяжелых переходных металлов, обладающих высшей степенью окисления (равной номеру группы) очень большая. Так, ион  $\text{ReO}_4^-$  не является сильным окислителем, подобно иону  $\text{MnO}_4^-$ . Примерами соединений со степенью окисления (+VIII) являются тетраоксиды рутения и осмия\*\*. Весьма устойчивыми по сравнению с элементами первого переходного ряда являются соединения  $\text{Pd}^{IV}$ ,  $\text{Pt}^{IV}$  и  $\text{Au}^{III}$ ; получены даже соединения  $\text{Au}^V$ .

Переходные элементы 5 и 6 периодов имеют большую склонность к спариванию спинов, поэтому высокоспиновые комплексы встречаются очень редко. Так, в отличие от  $\text{Ni}^{II}$ , для которого известны как низко-, так и высокоспиновые тетраэдрические, плоскоквадратные, квадратно-пирамидальные, тригонально-бипирамидальные и октаэдрические комплексы, практически все комплексы  $\text{Pd}^{II}$  и  $\text{Pt}^{II}$  — плоскоквадратные и низкоспиновые. Известно лишь несколько пятикоординационных аддуктов, в которых КЧ  $\text{Pd}^{II}$  и  $\text{Pt}^{II}$  равно 5 (см. разд. 11.3); существует лишь один высокоспиновый комплекс  $\text{Pd}^{II}$  с возможным тетраэдрическим окружением [11]. Влияние поля лигандов на устойчивость  $d^9$ -конфигурации серебра (II) и золота (II) было обсуждено ранее (см. рис. 10.33).

Тяжелые переходные металлы сильно отличаются от своих более легких аналогов также по магнитным свойствам. Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия чисто спиновое приближение становится неверным; к тому же парамагнетизм

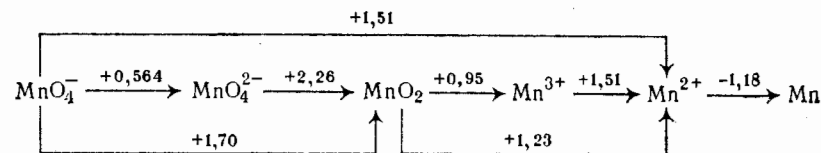
\* Различия по координационному числу и спиновому состоянию усложняют прямое сопоставление. Приведенный интервал взят из сравнения шестикординированных  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  ( $\Delta r = 15$  пм),  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\Delta r = 20$  пм). Кстати, из-за лантаноидного сжатия радиусы атомов переходных элементов 5 и 6 периодов очень близки (см. разд. 16.1).

\*\* Попытки синтезировать  $\text{OsF}_8$  оказались безуспешными, но получен  $\text{OsF}_7$  [10].

начинает зависеть от температуры и наблюдаемые значения магнитного момента перестают отвечать числу неспаренных электронов в атомах тяжелых переходных элементов [5].

### 12.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Рассмотрим окислительно-восстановительную устойчивость переходных элементов различных степеней окисления в водном растворе, используя значения стандартных потенциалов полуреакций восстановления в форме диаграммы Латимера (см. разд. 9.3). Например, для соединений марганца в степенях окисления от (+VII) до (0) в кислотной среде диаграмма Латимера имеет вид



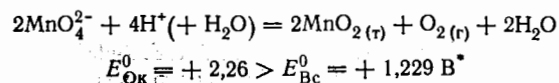
Для вещества с данной степенью окисления элемента в водном растворе характерны три вида проявления термодинамической неустойчивости: а) оно может восстанавливать водород (+I) воды или катионы водорода, б) окислять кислород (II) воды или гидроксид-ионы и в) диспропорционировать.

Значения стандартных потенциалов полуреакций восстановления водорода ( $E_{\text{ок}}^0$ ) в различных средах приведены в разд. 9.3. Эти значения определяют максимум значений потенциалов восстановителя, необходимый для восстановления водорода (+I):  $E_{\text{вс}}^0 < 0,00$  (1 M кислотная среда),  $< +0,414$  (нейтральная среда),  $< +0,828$  В (1 M щелочная среда). Следовательно, из всех веществ, приведенных в диаграмме Латимера, единственной неустойчивой степенью окисления является  $\text{Mn}^0$ , и это простое вещество будет восстанавливать катион водорода в кислотной среде:

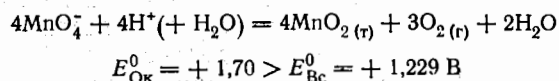


Значения  $E_{\text{вс}}^0$  для кислорода (—II) приведены в разд. 9.3. Они определяют минимум значений потенциалов окислителя, необходимый для окисления кислорода (—II):  $E_{\text{ок}}^0 > +1,229$  (1 M кислотная среда),  $> +0,815$  (нейтральная среда),  $> +0,401$  В (1 M щелочная среда). Следовательно, несколько веществ из приведенных в диаграмме Латимера для марганца будут восстанавливаться кислородом (—II) в кислотной среде ( $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ,  $E_{\text{ок}}^0 = +1,51$  В;  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ ,  $E_{\text{ок}}^0 = +1,70$  В и т. д.); самым сильным окислителем будет марганат-ион

$\text{MnO}_4^{2-}$  (переход в  $\text{MnO}_2$ ), поскольку имеет в этом случае самое высокое значение  $E_{\text{Ок}}^0$ :

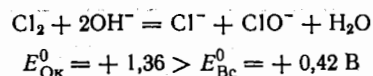


Хорошо восстанавливается водой\*\* в кислотной среде и перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$ :



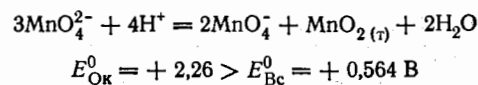
причем термодинамически более выгодно восстановление до  $\text{MnO}_2$  ( $E_{\text{Ок}}^0 = +1,70 \text{ В}$ ), а не до  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $E_{\text{Ок}}^0 = +0,564 \text{ В}$ ).

Диспропорционирование обычно наблюдается тогда, когда вещество одновременно является и хорошим восстановителем и хорошим окислителем. Например, в щелочном растворе  $\text{Cl}_2$  диспропорционирует на ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}^-$ :



Частицы, подвергающиеся диспропорционированию, легко выделить на диаграммах Латимера. Как правило, значения  $E^0$  постепенно уменьшаются слева направо; хорошие восстановители расположены справа, хорошие окислители — слева, а устойчивые формы — в центре. Когда монотонное уменьшение значений  $E^0$  нарушается, возникает возможность диспропорционирования. Для марганца в кислотной среде такие нарушения наблюдаются для двух форм:  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Оба иона неустойчивы уже потому, что они восстанавливаются водой, но даже если бы они были устойчивы по отношению к ней, их все равно следовало бы считать в водном растворе неустойчивыми

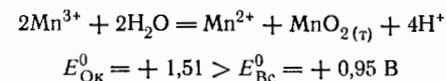
\* В действительности, как следует из диаграммы Латимера, в кислотной среде наиболее вероятна реакция диспропорционирования иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



поскольку переход  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  с  $E_{\text{Вс}}^0 = +1,229 \text{ В}$  менее выгоден, чем переход  $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$  с  $E_{\text{Вс}}^0 = +0,564 \text{ В}$ . — Прим. ред.

\*\* Из приведенного уравнения реакции видно, что протекает реакция внутримолекулярного окисления — восстановления с переходами  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{O}_2$ , так же как и в предыдущей реакции для  $\text{MnO}_4^{2-}$ . — Прим. ред.

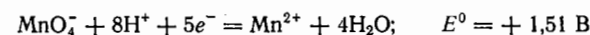
из-за реакций диспропорционирования; например, для  $\text{Mn}^{3+}$  в нейтральном растворе\*:



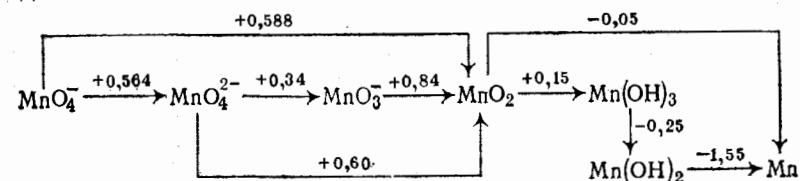
Таким образом, значения  $E^0$  широко используются для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций в водном растворе, причем они позволяют наглядно выявить роль среды.

Изменение значений  $E$  от стандартных к нестандартным определяется уравнением Нернста (9.2). Нам сейчас интересует влияние концентраций не всех веществ в реакции, а только катионов водорода. Потенциал восстановления водорода (+I) уменьшается при понижении концентрации ионов водорода; поэтому, например, многие не очень активные металлы химически растворяются в водных растворах кислот и не растворяются в растворах щелочей (если они не образуют гидроксокомплексов, как  $\text{Zn}$  или  $\text{Al}$ ).

Концентрация катионов водорода входит в уравнение Нернста, когда ионы  $\text{H}^+$  участвуют в полуреакциях окисления и восстановления. Рассмотрим перманганат-ион как окислитель в кислотной среде. Из диаграммы Латимера, приведенной выше, видно, что стандартный потенциал восстановления иона  $\text{MnO}_4^-$  до иона  $\text{Mn}^{2+}$  равен +1,51 В. Запишем полное уравнение этой полуреакции:



Из уравнения следует, что концентрация ионов водорода входит в уравнение Нернста в восьмой степени, т. е. окислительная способность перманганат-иона сильно зависит от pH. Если концентрацию катионов водорода понизить до  $1 \cdot 10^{-14}$  моль/л (или, что то же самое, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  повысить до 1 моль/л), то в полученной щелочной среде изменятся значения  $E^0$  для форм, существовавших в кислотной среде ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}$ ), а следовательно, изменится и относительная устойчивость этих форм. Диаграмма Латимера имеет вид



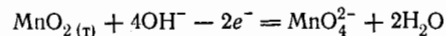
\* Эту реакцию, как и приведенное выше диспропорционирование иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , следует считать термодинамически более выгодной, чем восстановление ионов  $\text{Mn}^{3+}$  водой. — Прим. ред.



Естественно, что в щелочной среде появляются новые степени окисления марганца (форма  $\text{MnO}_3^-$ ) и изменяется химический состав форм для  $\text{Mn}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (теперь это соответствующие гидроксиды, малорастворимые в воде).

Проиллюстрируем влияние среды на процесс получения перманганат-ионов из  $\text{MnO}_2$  с применением сухого льда (твердого диоксида углерода  $\text{CO}_2$ ), который в этом примере выполняет роль реагента, а не охладителя, как обычно.

Из диаграммы Латимера следует, что окисление  $\text{MnO}_2$  до манганат-ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  более выгодно в щелочной среде, так как там стандартный потенциал ниже (ср.  $+0,60$  В при  $\text{pH} = 14$  и  $+2,26$  В при  $\text{pH} = 0$ ). Поскольку значение  $E$  полуреакции



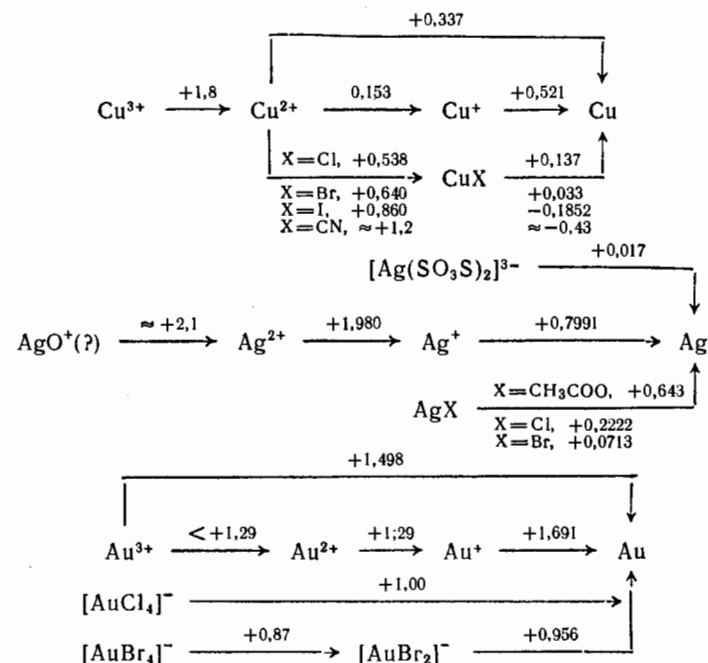
уменьшается с ростом концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , используют жесткие условия и проводят окисление  $\text{MnO}_2$  в расплаве гидроксида калия. Полученный  $\text{MnO}_4^{2-}$  подвергают диспропорционированию в кислотной среде (там оно протекает лучше вследствие большей разницы между  $E_{\text{ок}}^0$  и  $E_{\text{вс}}^0$ ). Создать сильно кислотную среду можно было бы добавлением избытка сильной кислоты, что, однако, нежелательно, поскольку ион  $\text{MnO}_4^{2-}$  неустойчив при низких  $\text{pH}$ . Поэтому поступают так: растворяют плав, содержащий ионы  $\text{MnO}_4^{2-}$ , в воде и бросают туда кусочки сухого льда; зеленый раствор (окраска ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$ ) вскоре становится фиолетово-красным (окраска ионов  $\text{MnO}_4^-$ ).

Группа ИБ. Химия элементов Cu, Ag, Au столь различна, что эти элементы подчас трудно назвать химическими аналогами; только золото имеет достаточно соединений в степени окисления (+III) и способно образовывать также соединения в степенях окисления от (-I) до (+V), тогда как медь и серебро могут быть окислены только до состояния (+IV). В химии этих элементов нередко (а для серебра довольно часто) не соблюдается правило, согласно которому максимальная степень окисления элемента равна номеру (или ниже номера) его группы. Например, известны  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_2$ ,  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ . Каждому из элементов этой группы отвечает своя характерная степень окисления:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Единственным их общим свойством являются положительные потенциалы восстановления  $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}$ , вследствие чего эти металлы не взаимодействуют с кислотами — неокислителями (с катионами водорода) и с трудом реагируют с сильными окислителями. На устойчивости основано их использование, например, в монетных сплавах.

Диаграммы Латимера\* для этих элементов, включая и не-

\* В приведенных в этом разделе диаграммах Латимера представлены все возможные формы *d*-элементов (и соответственно, не все значения  $E^0$ ). Полный список значений  $E^0$  см. в Приложении 6.

которые комплексы, имеют вид



Наибольшей устойчивостью из положительных состояний окисления меди обладает  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Соединения меди (III) являются сильными окислителями, хотя в последнее время устойчивые соединения  $\text{Cu}^{\text{III}}$  обнаружены в некоторых биологических системах; так, образование комплексов меди (III) с белками снижает стандартный потенциал  $\text{Cu}^{\text{III}}$  от  $+1,8$  В до  $+0,45$ — $+1,05$  В [12]. Свободный ион  $\text{Cu}^+$  склонен самопроизвольно диспропорционировать [ср. потенциалы переходов  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  ( $+0,153$  В) и  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$  ( $+0,521$  В)]. Однако соединения  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , такие, как малорастворимые в воде галогениды  $\text{CuX}$  или комплексы, например  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , являются достаточно устойчивыми.

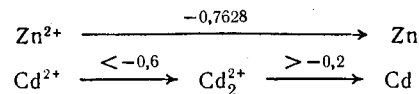
Серебро образует относительно устойчивые соединения только в степени окисления (+I); соединения серебра в более высоких степенях окисления обладают сильными окислительными свойствами. При этом даже серебро (I) не является особенно устойчивым, как это видно из большого ( $\approx +0,8$  В) потенциала перехода  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  (светочувствительное восстановление галогенидов серебра служит основой фотографии).

У золота ни одна из степеней окисления не может быть названа термодинамически устойчивой. Золото (II) и золото (I) подвергаются диспропорционированию. Потенциал восстановления золота (III) до золота (I) больше значения, необходимого для окисления воды, но присутствие лигандов стабилизирует

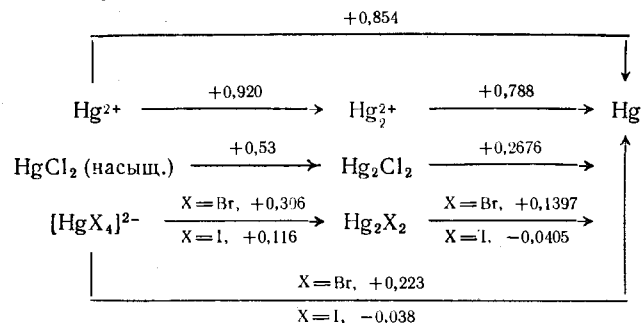


обе эти степени окисления, причем комплексы Au<sup>III</sup> обычно более устойчивы.

Группа IIБ. Конфигурация  $d^{10}s^2$  атомов элементов этой группы ограничивает разнообразие их степеней окисления; в большинстве случаев происходит потеря  $s$ -электронов с образованием устойчивых катионов  $M^{2+}$ . Этим и объясняется простота диаграмм Латимера для цинка и кадмия:



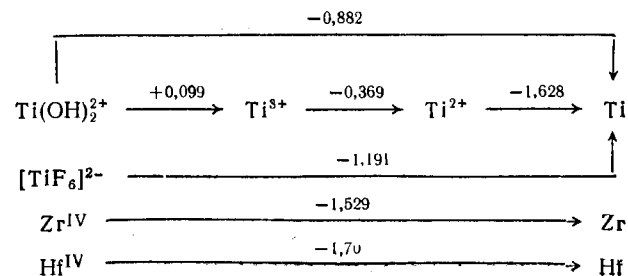
Однако для ртути диаграмма более разнообразна:



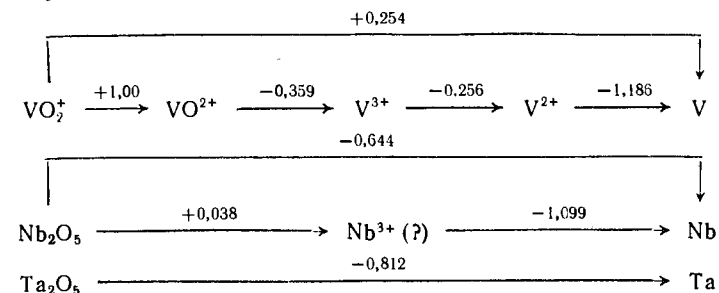
Усложнение диаграммы Латимера для ртути обусловлено ее способностью образовывать связи Hg—Hg и большее число устойчивых комплексов, в частности, с галогенид-ионами. Ионы  $\text{Hg}^{+2}$  и  $\text{Hg}_2^{+2}$  относительно устойчивы в водном растворе.

Группа IIIБ. Металлы этой группы довольно активны и напоминают щелочноземельные металлы (простые вещества группы IIА). Для элементов группы IIIБ характерна степень окисления (+III), но некоторые из них образуют устойчивые соединения в степенях (+II) и (+IV) (подробнее см. разд. 16).

Группа IVБ. Химия элементов этой группы довольно проста. Все элементы имеют устойчивое состояние (+IV). Кроме того, титан имеет две более низкие степени окисления; соединения  $\text{Ti}^{II}$  неустойчивы и восстанавливают катионы водорода при низких рН; соединения  $\text{Ti}^{III}$  более устойчивы, хотя также могут быть восстановителями. Диаграммы Латимера имеют вид



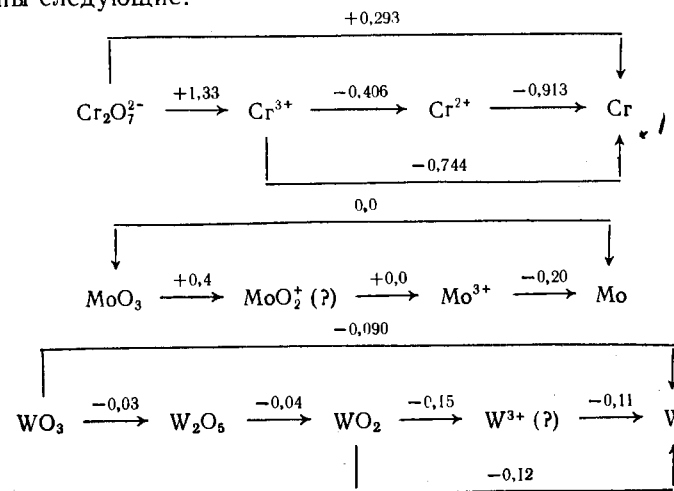
Группа VB. В этой группе только первый элемент — ванадий проявляет несколько степеней окисления:



Из всех указанных состояний окисления самым неустойчивым является  $\text{V}^{II}$ ; ионы  $\text{V}^{2+}$  восстанавливают катионы водорода. Соединения  $\text{V}^{III}$  более устойчивы, но и они являются довольно сильными восстановителями. Соединения ванадия (V) — сильные окислители, но только в сильноокислых растворах; при повышении рН значение потенциала восстановления сильно уменьшается.

Из-за нерастворимости оксидов в степени окисления (+V) и отсутствия промежуточных степеней окисления химия ниобия и тантала в растворах практически отсутствует. Ниобий (III), по-видимому, образуется при восстановлении ниобия (V) цинком и устойчив на холоду в отсутствие воздуха; нагревание раствора приводит к переходу ниобия в осадок, содержащий оксиды с различными степенями окисления ниобия.

Группа VIБ. Диаграммы Латимера для элементов этой группы следующие:



Соединения хрома в его высшей степени окисления — сильные окислители, хром и соединения  $\text{Cr}^{II}$  — сильные восстанови-



Как и в других группах, металлы и соединения со степенью окисления (+II) являются восстановителями, а соединения с высшей для данного элемента степенью окисления — окислителями. Для никеля, палладия и платины устойчивой степенью окисления является  $M^{II}$  (в отсутствие лигандов). Сравнение различных степеней окисления всех элементов не представляет затруднений. Отметим еще, что высокие и даже максимальные степени окисления характерны для наиболее тяжелых элементов этой группы.

### Контрольные вопросы

12.1. На основе положения следующих элементов в Периодической системе и значений физико-химических констант их соединений (имеющихся в Приложениях) укажите сходные и различные химические свойства: а) марганца и рения, б) скандия и цинка, в) меди, серебра и золота, г) железа(II) и олова(II).

12.2. На основании диаграмм Латимера для железа, кобальта и никеля рассмотрите влияние значений  $E^0$  различных пар на химию этих элементов.

12.3. При обсуждении  $d^4$ -конфигурации (см. разд. 12.1) указывалось, что соединения хрома(II) — сильные восстановители, а соединения марганца(III) — сильные окислители. На основе соответствующих диаграмм Латимера объясните это различие.

12.4. Гексадентатные лиганды L, которые содержат шесть донорных атомов азота от амина-, имино- и гидроксиламиногрупп, соединенных радикалами  $-CH_2-CH_2-$ , образуют устойчивые комплексные соединения с  $Ni^{II}$  типа  $NiL_6X_2$  ( $X = NO_3^-, 1/2SO_4^{2-}$  и др.). Последние легко реагируют с концентрированным водным раствором азотной кислоты. При этом выделяется диоксид азота, раствор окрашивается в темно-красный цвет, а иногда выпадает темно-красный осадок диамагнитного соединения. Известно, что продукты последней реакции количественно окисляют 2 моль  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Определите электронное состояние атома Ni в этих продуктах.

12.5. Объясните, почему максимальные, но относительно низкие по значению степени окисления стабилизируются во фторидах (например, для Cu, Ag и Au), а относительно высокие — в оксидах и оксоанионах (для Fe, Mn, Ru, Rh, Os).

12.6. Объясните, почему значения стандартных потенциалов переходов  $AgCl \rightarrow Ag$  и  $AgBr \rightarrow Ag$  сильно отличаются от значения для перехода  $Ag^+ \rightarrow Ag$ , тогда как для перехода  $AgCH_3COO \rightarrow Ag$  это отличие незначительно. Укажите причину, по которой значения для переходов  $Ag^+ \rightarrow Ag$  и  $AgCH_3COO \rightarrow Ag$  все же не являются одинаковыми.

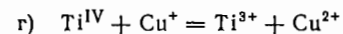
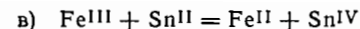
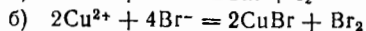
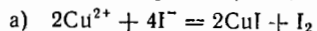
12.7. Покажите, каким образом, глядя на диаграмму Латимера для серебра, можно подтвердить, что тиосульфат натрия действительно пригоден для удаления с экспонированной фотографической эмульсии непрореагировавшего галогенида серебра(I). К какому типу реакций относится этот процесс фиксации эмульсий?

12.8. Объясните, почему в органической химии галогенидам меди(I) часто приписывают димерную формулу типа  $Cu_2Cl_2$ . Оправдано ли это с точки зрения их строения (ср. с  $Hg_2Cl_2$ )?

12.9. На основе диаграммы Латимера для золота определите, какой из ионов — дибромоаурат(I) или тетрабромоаурат(III) — более устойчив в водном растворе и почему.

12.10. По диаграмме Латимера для рения установите, стабилизируется ли состояние  $Re^{III}$  при образовании хлорокомплексов.

12.11. По табличным значениям  $E^0$  (см. Приложение 6) установите, в каком направлении будут протекать следующие реакции:



12.12. Сравните диаграммы Латимера для марганца в кислотной и щелочной средах. Установите, как изменяется устойчивость соединений в каждой степени окисления в зависимости от типа среды.

12.13. С помощью табличных значений  $E^0$  (см. Приложение 6) составьте полные диаграммы Латимера для хрома в кислотной и щелочной средах. Укажите наиболее устойчивое состояние хрома в обеих средах.

12.14. Установите, в какой среде — кислотной или щелочной — следующая реакция  $Cr^{VI} + 2I^- = Cr^{III} + I_2$  будет протекать и почему.

## 13. ХИМИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлоорганические соединения могут быть отнесены к органической химии металлов, границы которой весьма неопределенны. Так, тетракарбонилникель  $[Ni(CO)_4]$  считают металлоорганическим соединением, хотя монооксид углерода не является типичным органическим веществом. Фосфор- и селеноорганические соединения также считают объектами металлоорганической химии, хотя фосфор и селен — это неметаллы.

Металлоорганическая химия изучает природу связи, строение и химическую активность молекул, некоторые из которых являются уникальными. На практике приобретают важное значение металлоорганические катализаторы, особенно для процессов, исключающих использование нагревания.

Первую попытку объяснить связь в комплексах металлов предпринял Сиджвик на основе октетной теории Льюиса [1]. Лиганды рассматривались как основания по Льюису — они отдают электроны (обычно одну пару электронов) иону металла, т. е. кислоте по Льюису. Конфигурации благородных газов давно считались устойчивыми. Сиджвик предложил правило определения состава комплекса, по которому сумма электронов металла и электронов, переданных лигандами, должна стать близкой или равной 36 (как у Kr), 54 (как у Xe) или 86 (у Rn). Помимо того, что это правило Сиджвика неудачно, так как имеет дело с различными числами электронов для разных благородных газов, оно еще и часто не выполняется — соединения имеют другую стехиометрию. Предложено модифицированное правило Сиджвика — правило 18 электронов, т. е. валентная оболочка должна иметь электронную конфигурацию  $ns^2 \times \times (n-1)d^{10}np^6$ . Правило 18 электронов очень часто используют для предсказания состава различных металлоорганических соединений, особенно карбонильных и нитрозильных.

Важность  $\pi$ -связывания для стабилизации комплексов обсуждалась ранее (см. разд. 10). Для октаэдрических комплексов наличие  $\pi$ -связывания приводит к возрастанию величины

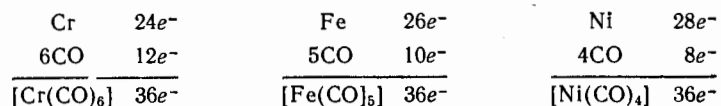
10Dq, а следовательно, и к росту общей энергии связи (см. рис. 10.50). Самой прочной будет та связь, в которой все связывающие орбитали заняты, а все разрыхляющие свободны. Для этого как раз необходимо 18 электронов, которые добавляются к конфигурации предыдущего благородного газа (и тогда выполняется правило Сиджвика).

В комплексах с другой геометрией также должны использоваться девять орбиталей валентного уровня с 18 электронами на связывающих (или несвязывающих) орбиталях. В тетраэдрическом комплексе  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  четыре  $\sigma$ -орбитали лигандов превращаются в четыре сильносвязывающие молекулярные орбитали ( $a_1$  и  $t_2^*$ ), вмещающие восемь электронов; оставшиеся десять электронов должны занять  $e$ - и  $t_2^*$ -орбитали. Последние при рассмотрении только  $\sigma$ -связывания (см. рис. 10.60) формально являются разрыхляющими. Отметим, что  $\pi$ -связывание снижает энергию этих орбиталей, как и в октаэдрических комплексах.

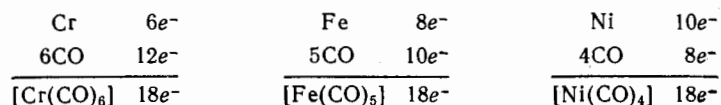
Итак, во всех карбонильных комплексах (и в меньшей степени в других металлорганических соединениях)  $\sigma$ -связи усиливаются в результате синергического влияния  $\pi$ -связи, приводящего к увеличению различия энергий связывающих и разрыхляющих орбиталей. При этом максимально устойчивая конфигурация имеет обычно 18 электронов.

### 13.1. КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

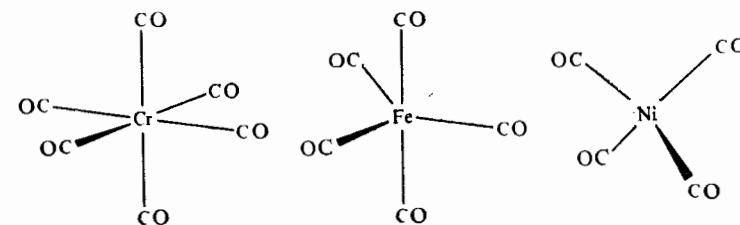
**Карбонилы.** Почти все переходные металлы образуют комплексы с монооксидом углерода в качестве лиганда. Монооксид углерода обычно не считается очень сильным основанием по Льюису (и еще в меньшей степени сильной  $\pi$ -кислотой), однако он образует прочные связи с атомами металлов в этих комплексах. Металлы всегда находятся в низкой степени окисления (положительной или отрицательной, но чаще всего нулевой). Правило Сиджвика выполняется удивительно часто, пожалуй, с вероятностью 99%. Примеры использования первоначального правила:



Если использовать модифицированное правило (для 18 электронов), то получим:

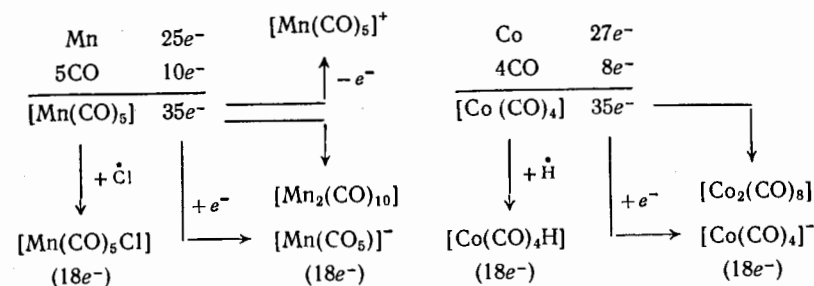


Молекулярное строение этих соединений показано ниже:



Оно находится в соответствии с теорией отталкивания электронных пар и теорией направленных  $\sigma$ -связей (теорией гибридизации).

Металлы с нечетными порядковыми номерами не могут удовлетворять правилу Сиджвика в нейтральных комплексах с лигандами CO, поскольку получается нечетное число электронов. Однако правило может стать выполняемым, во-первых, при добавлении одного электрона с образованием аниона  $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$ , во-вторых, при введении второго нейтрального лиганда с неспаренным электроном, например, атома водорода или хлора —  $[\text{M}(\text{CO})_n\text{H}]$  или  $[\text{M}(\text{CO})_n\text{Cl}]$ , и наконец, в-третьих, в отсутствие других лигандов — при димеризации комплекса с нечетным числом электронов. Следующая схема иллюстрирует эти случаи, в ней показан только путь расчета, но это не значит, что  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  или  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$  реально существуют:



Спаривание электронов атомов металла в димере (являющимся диамагнитным) подразумевает образование связи металл — металл (рис. 13.1). Такие связи присутствуют в большом числе многоядерных карбониллов, содержащих мостиковые лиганды  $\text{>C=O}$  и концевые лиганды  $\text{—C}\equiv\text{O}$ . О порядке связи CO свидетельствует волновое число валентных колебаний: так, для свободного CO оно равно  $2143 \text{ см}^{-1}$ , а для концевых лигандов CO  $2000 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ , т. е. в концевых лигандах порядок связи почти тройной. Мостиковые карбонильные лиганды имеют порядок связи почти двойной, как в органических соединениях, например, кетонах (ср.  $1800 \pm 75 \text{ см}^{-1}$  для мостиковых лигандов CO и  $1715 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  для насыщенных кетонов). ИК-спектры,

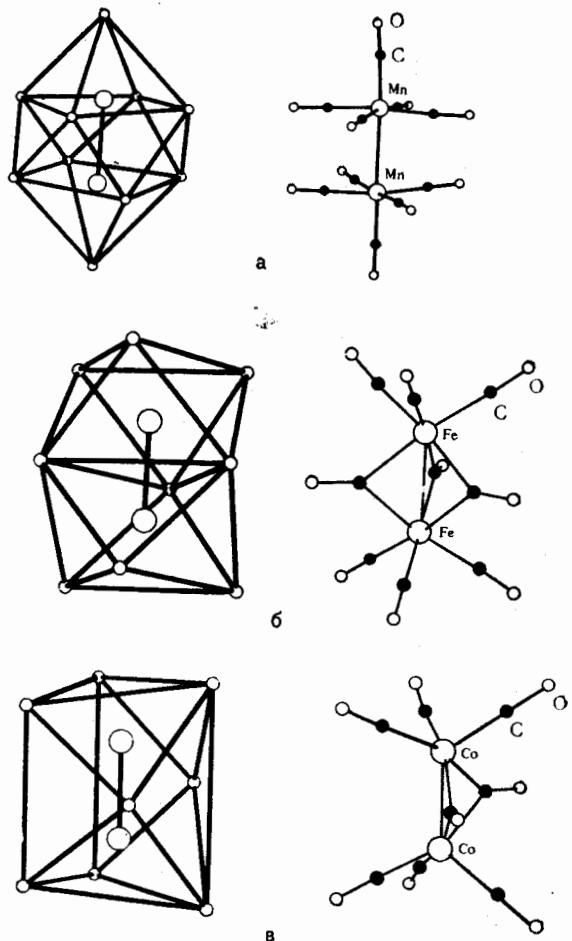
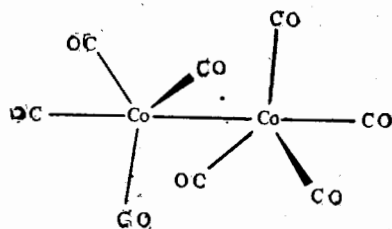


Рис. 13.1. Строение димерных карбониллов некоторых металлов:  $[Mn_2(CO)_{10}]$  (а),  $[Fe_2(CO)_9]$  (б),  $[Co_2(CO)_8]$  (в)

таким образом, дают важную информацию о природе карбонильных групп в комплексах. Так, они свидетельствуют о том, что комплекс  $[Co(CO)_8]$  может не содержать мостиковых лигандов:



и в растворе последний находится в равновесии с мостиковой формой (см. рис. 13.1, в). При очень низких температурах мостиковая форма преобладает [2, 3].

Помимо димеров, образуемых металлами с нечетным порядковым номером, существуют  $n$ -меры, которые можно формально рассматривать как карбонилдефицитные. Например, кроме пентакарбонилжелеза, описанного выше, есть два других карбонила: нонакарбонилдижелезо  $[Fe_2(CO)_9]$  и додекакарбонилтрижелезо  $[Fe_3(CO)_{12}]$ . Известен также тетрамерный кластер  $[Co_4(CO)_{12}]$ . Расчеты по правилу Сиджвика дают:

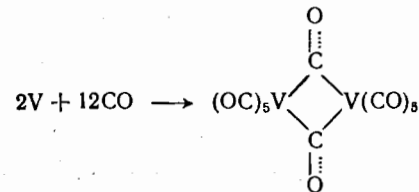
2Fe	16e <sup>-</sup>	3Fe	24e <sup>-</sup>	4Co	36e <sup>-</sup>
9CO	18e <sup>-</sup>	12CO	24e <sup>-</sup>	12CO	24e <sup>-</sup>
$[Fe_2(CO)_9]$ 34e <sup>-</sup>		$[Fe_3(CO)_{12}]$ 48e <sup>-</sup>		$[Co_4(CO)_{12}]$ 60e <sup>-</sup>	
$\sum e^- = 17/1Fe$		$\sum e^- = 16/1Fe$		$\sum e^- = 15/1Co$	

Правило Сиджвика требует, чтобы первый комплекс был димером со связью металл—металл (и тогда  $\sum e^- = 18/1Fe$ ). Во втором комплексе должно быть две связи металл—металл, т. е. он будет содержать треугольник из атома железа. Наконец, в третьем комплексе каждому атому кобальта не хватает трех электронов для трех связей металл—металл на каждый атом кобальта, т. е. образуется тетраэдрический кластер (см. разд. 14) [4, 5]. Ниже приведены формулы нейтральных карбониллов 3d-элементов (V—Ni):

Мономеры	$[V(CO)_6]^*$	$[Cr(CO)_6]$	$[Fe(CO)_5]$	$[Ni(CO)_4]$
Димеры	$[V_2(CO)_{12}]$	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$[Fe_2(CO)_9]$	$[Co_2(CO)_8]$
Тримеры			$[Fe_3(CO)_{12}]$	
Тетрамеры				$[Co_4(CO)_{12}]$

\* Не подчиняется правилу Сиджвика.

Единственное исключение из правила Сиджвика составляет  $[V(CO)_6]$ , который должен быть димером, но существует в виде парамагнитного мономера, что может быть объяснено стерическими затруднениями. Димер должен иметь КЧ = 7, но отталкивание лигандов может воспрепятствовать димеризации (энергетически или кинетически). Для проверки этой гипотезы было проведено конденсирование монооксида углерода на избытке ванадия при низких температурах. В ИК-спектре обнаружены четыре полосы, отсутствующие в спектре мономера, и отнесенные к новому соединению. Одна из полос (при  $1850\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о наличии мостиковых лигандов [6]:



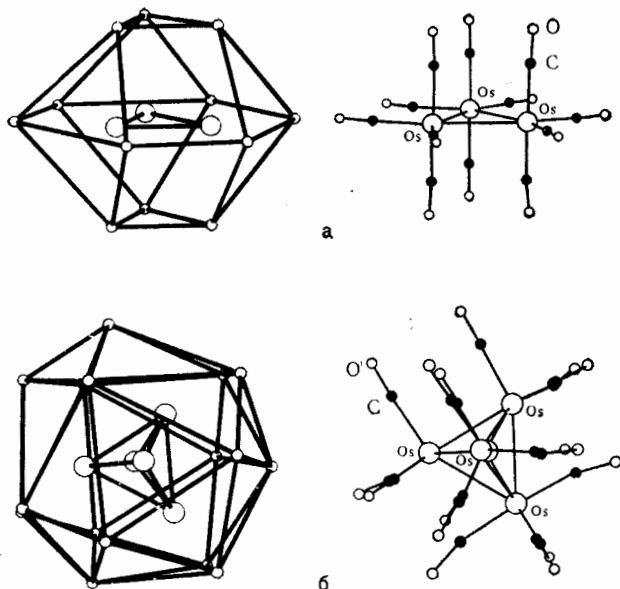
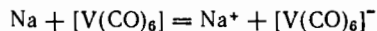


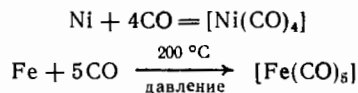
Рис. 13.2. Структура многоядерных карбонилосмия без мостиковых лигандов  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  (а) и  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  (б)

Мономер  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  малоустойчив и разлагается при  $70^\circ\text{C}$ . Его характерное свойство — легкость образования аниона:

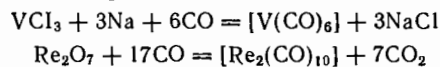


Аналогичные карбонилы хорошо известны и для более тяжелых переходных элементов. Они образуют мономеры  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  и  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ , димеры  $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$  и  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  и т. п., которые также подчиняются правилу Сиджвика. Данных о энергиях связи металл — металл в карбонилах очень мало: известно, что в  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  она равна  $140 \pm 55$  кДж/моль [7], а в многоядерных карбонилах рутения (двойная связь  $\text{Ru}=\text{Ru}$ ) составляет 350—425 кДж/моль [8].

Карбонилы металлов могут быть получены прямым взаимодействием металла и монооксида углерода, например:

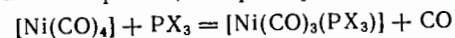


или восстановлением других соединений металлов:

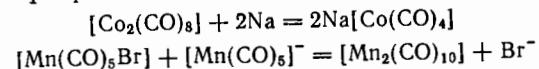


Химические свойства карбонилосмия многочисленны и разнообразны. Реакции, в которые вступают карбонилосмия, можно разделить на два типа:

1) обменные реакции — молекулы лигандов  $\text{CO}$  замещаются другим донором электронов, например:



2) окислительно-восстановительные реакции (включая образование или разрыв связей металл — металл), например:



Карбонилы металлов, поскольку они легко синтезируются и обладают высокой реакционной способностью, часто используют в качестве реагентов для получения многих других металл-органических соединений [9].

Многоядерные карбонилы без мостиковых групп подразделяют на классы по числу атомов металла в ядре кластера: двухъядерные как  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  (рис. 13.1, а), трехъядерные как  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  и  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  (рис. 13.2, а), четырехъядерные как  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ , пятиъядерные как  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  (рис. 13.2, б) и шестиядерные как  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ . Трехъядерные соединения рутения и осмия изоструктурны и образуют треугольный кластер, четырехъядерное соединение иридия — тетраэдрический кластер, а пятиъядерный  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  — тригонально-бипирамидальный кластер. При пиролизе додекакарбонилтриосмия образуются новые многоядерные соединения, имеющие состав  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{13}]$ ,  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$ ,  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ ,  $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ ,  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{23}]$  и  $[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ , ни одно из которых по данным ИК-спектров не содержит мостиковых лигандов [10]. Казалось бы, что строение  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$  должно быть октаэдрическим, однако ядро кластера имеет вид двухшпалочного тетраэдра (рис. 13.3). В то же время двухзарядный анион  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  содержит уже октаэдрическое ядро [12]. Отметим, что строение обоих карбонилосмия согласуется с правилом расположения электронных

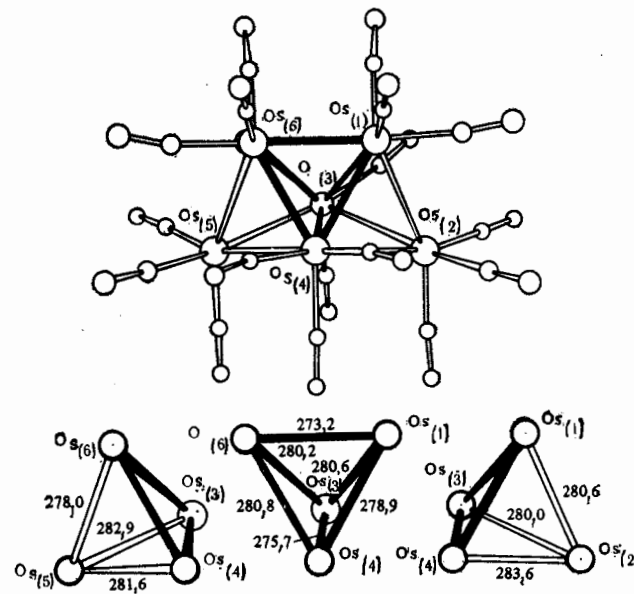


Рис. 13.3. Структура кластера  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$  (межъядерные расстояния в пм) [11]



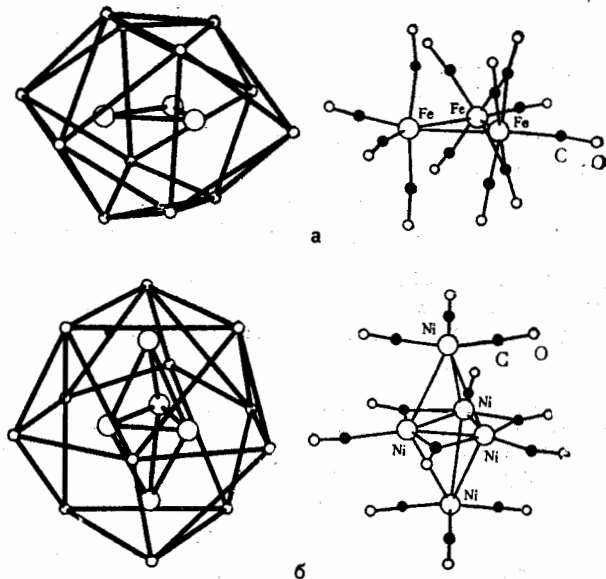


Рис. 13.4. Строение карбониллов с мостиковыми лигандами  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (а) и  $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (б)

пар в скелете полиэдра, которое трактует расположение атомов в кластерах аналогично строению полиэдрических боранов [5].

Объяснение структуры некоторых многоядерных карбониллов, содержащих мостиковые лиганды, составляет предмет многих современных исследований. Присутствие мостиковых лигандов доказывается характерными полосами поглощения в ИК-спектре. Правда, если строение сложное, присутствие полосы поглощения в области, характерной для мостиковых карбониллов, не всегда однозначно свидетельствует о наличии мостиков, поскольку возможны комбинации полос и обертонов. ИК-Спектроскопия имеет преимущество перед другими методами, такими как, например, рентгеновская кристаллография, заключающееся в возможности изучать строение комплексов в растворе, которое может отличаться от строения в твердом состоянии. Классическим примером является додекакарбонилтрижелезо, для которого предполагалось строение, идентичное строению изоэлектронного комплекса  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  (см. рис. 13.2, а). Исследования методами спектроскопии Мёссбауэра и рентгеноструктурного анализа показали, что атомы железа находятся в неодинаковом окружении (рис. 13.4, а); их ядро составляет почти равносторонний треугольник, но один из атомов железа не имеет мостиковых лигандов CO [13].

Восстановление тетракарбонилникеля щелочными металлами в растворе тетрагидрофурана приводит к смеси карбонилатных анионов, из которой может быть выделена соль с ионом  $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ . Строение этого иона из рентгеноструктурных данных показано на рис. 13.4, б: атомы никеля расположены в вершинах тригональной бипирамиды и связаны с концевыми и мостиковыми карбонильными группами [14].

Строение 16-карбонилгексарадия (рис. 13.5, а) представляет интерес, поскольку в дополнение к 12 концевым карбонильным группам оно включает мостиковые лиганды, связывающие три атома родия и лежащие на треугольных гранях октаэдрического ядра ( $\text{Rh}_6$ ) [15]. Полагают, что соответствующее соединение кобальта имеет аналогичное строение [16].

Наиболее необычно строение комплекса  $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ . В нем центральный атом металла координирует другие 12 атомов родия, т. е. они упакованы, как и сам металл (рис. 3.14, а), на поверхности которого координированы ли-

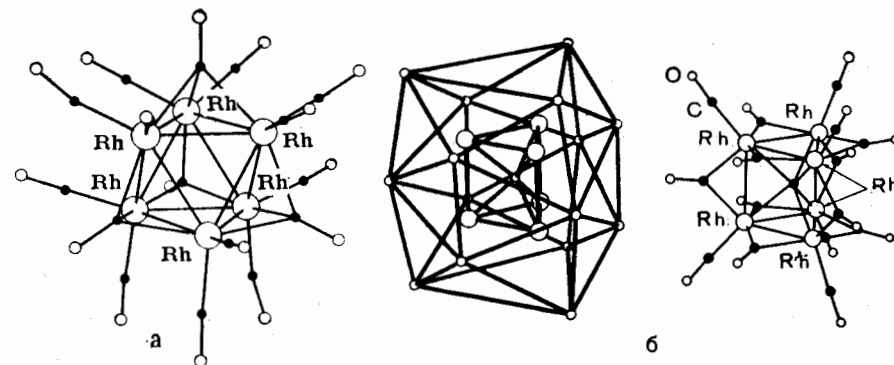


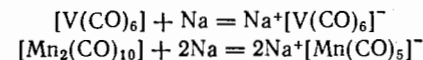
Рис. 13.5. Строение карбонила  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  (а) и карбонилкарбида  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (б) родия

ганды (можно сказать, хемосорбированы) [17, 18]. Отсюда вытекает возможность использования таких соединений как моделей катализаторов.

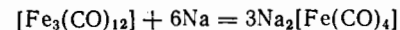
Причины образования мостиковых связей и их предпочтительность на сегодня теоретически не объяснены. Вероятно, большую роль здесь играют стерические факторы, как у гексакарбонилванадия, «отказывающегося» димеризоваться (ванадий получил бы тогда  $\text{KЧ} = 7$ ), и декакарбонилдимарганца ( $\text{KЧ}$  было бы больше 6). В последнем, однако, мостиковые лиганды не обнаружены, что отличает его от карбониллов кобальта или железа. Имеются различия между карбонилами кобальта и иридия, железа и осмия, хотя в них нет стерических препятствий.

Примерами необычного типа карбонильных соединений служат и карбонилкарбиды металлов  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ ,  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$  и  $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]$  (рис. 13.5, б), которые содержат пяти- и шестикоординированные атомы углерода [19]. В этих соединениях координационными полиэдрами будут квадратная пирамида, октаэдр и тригональная призма соответственно. Ряд подобных соединений синтезирован с атомами азота, фосфора, серы и мышьяка в центре кластерного ядра из атомов металла. Во всех случаях атомы неметаллов имеют большее координационное число по сравнению с  $\text{KЧ}$  при обычном ковалентном связывании [20].

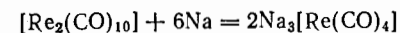
**Карбонилат-ионы.** Образование карбонилат-ионов наблюдается при восстановлении нейтральных карбониллов; они могут быть однозарядными (для элементов с нечетными порядковыми номерами):



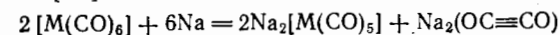
двухзарядными (для металлов с четными порядковыми номерами):



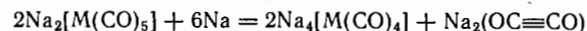
и даже трехзарядными (для марганца и рения) [21]:



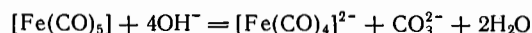
Молибден и вольфрам, имеющие четные порядковые номера, способны к образованию двухзарядных анионов, соли которых могут быть выделены (с низким выходом) из растворов в жидком аммиаке [22]:



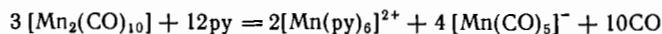
Малый выход продукта связан с дальнейшим восстановлением до четырехзарядного аниона [23]:



Другие способы основаны на восстановлении металла самим лигандом, например, исторически первый синтез карбонилат-иона:

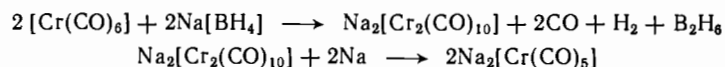


или на использовании оснований по Льюису, способствующих дисмутации металла:



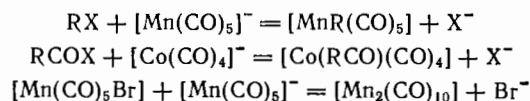
Хотя последний способ удобен, он имеет очевидный недостаток — трудность предварительного получения декакарбонилдимарганца, треть которого теряется в виде катионного комплекса марганца (II).

Для некоторых металлов мягкие восстановительные условия позволяют провести реакцию ступенчато, например, в растворе жидкого аммиака:

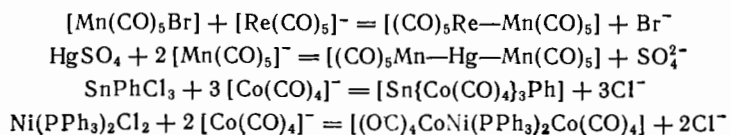


Это лишь немногочисленные примеры большой группы анионов, синтезируемых из карбониллов металлов. Они все без исключения подчиняются правилу Сиджвика. Строение карбонилат-ионов часто сравнивают со строением нейтральных карбониллов, и не обязательно тех же самых металлов. Так,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  — изоэлектронны и изоструктурны с  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , ион  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  — изоэлектронен и изоструктурен с карбониллом  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  и совсем непохож на нейтральный  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ , поскольку не имеет мостиковых лигандов.

Карбонилат-ионы используют для приготовления других карбонильных производных. Типичные реакции — это нуклеофильная атака аниона на положительный центр:

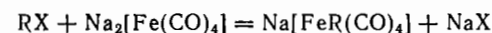


Хотя последняя реакция не представляет интереса для получения  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  (сами реагенты синтезируются из него), она иллюстрирует общий и полезный метод синтеза соединений со связями металл — металл, в которых металлы могут быть различными:

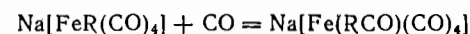


Степень нуклеофильности карбонилат-анионов зависит от природы металла и заместителей. Когда заместитель является более слабым  $\pi$ -акцептором, чем монооксид углерода, что наблюдается почти всегда, на атоме металла возникает большая электронная плотность и нуклеофильность возрастает. Кроме того, степень нуклеофильности зависит от относительной устойчивости свободного аниона по отношению к новому аддукту с возросшим координационным числом. Наибольшую устойчивость карбонилы и карбонилат-ионы имеют при КЧ, равном 4 (тетраэдр) и 6 (октаэдр), КЧ = 5 менее благоприятно. Так, ион  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  обладает нуклеофильностью (КЧ = 5 изменяется в реакции на 6), а ион  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  — не обладает (КЧ изменилось бы с 4 на 5). Способность проявлять свою нуклеофильность и большая реакционная способность делают карбонилат-анионы ценными исходными реагентами для синтезов [24].

Примером карбонилат-иона, используемого в синтезе органических соединений, служит тетракарбонилферрат (2—)-ион, выделяемый в виде комплекса его натриевой соли с диоксаном. Реакция в растворе тетрагидрофурана с алкилгалогенидами протекает по уравнению

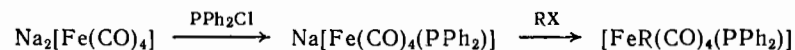


При обработке полученного карбонила монооксидом углерода под низким давлением имеют:

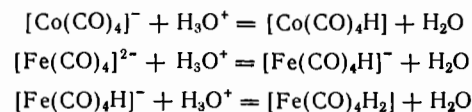


Кислотным гидролизом продукта получают соответствующий альдегид  $\text{RCHO}$ , а при взаимодействии с  $\text{R}'\text{X}$  — кетон  $\text{RC}(\text{O})\text{R}'$  [25, 26]. Аналогично, исходя из  $\text{Na}[\text{FeR}(\text{CO})_4]$ , при обработке хлором, а затем  $\text{R}'\text{OH}$  могут быть получены сложные эфиры  $\text{RC}(\text{O})\text{OR}'$ , а также карбоновые кислоты и их амиды [26].

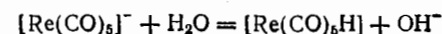
Реакции подобного типа можно использовать для получения карбонильных комплексов железа, содержащих несимметричные фосфиновые или арсиновые лиганды [26]:



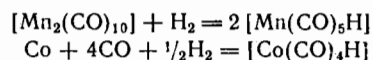
**Карбонилводородные соединения.** Подкисление раствора, содержащего карбонилат-ион, часто приводит к образованию карбонилводородных соединений металлов, которые можно рассматривать как сопряженные кислоты карбонилат-ионов:



То же наблюдается и при протолизе:



Синтез подобных соединений можно проводить как из карбониллов металлов, так и непосредственно из металла, водорода и монооксида углерода:



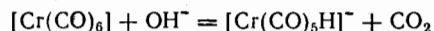
Кислотность этих соединений в водном растворе различна;  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$  ведет себя как очень сильная кислота, другие — как слабые кислоты, а  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{H}]$  не проявляет кислотных свойств. Соединение  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$  — газообразное неустойчивое при комнатной температуре вещество, в воде ведет себя как двухосновная кислота ( $pK_1 \approx 4,4$ ;  $pK_2 \approx 14$ ). Большое различие в константах кислотности было первым доказательством прямой связи металл — водород в таких соединениях. Впоследствии это подтвердилось и для других соединений, особенно при изучении их методом ЯМР. Рентгеновскую кристаллографию использовать нельзя в связи с малым рассеянием на атомах водорода, однако можно применять дифракцию нейтронов. Последним методом показано, что атом Н занимает определенное пространственное положение в координационной сфере, а длина связи металл — водород сопоставима с суммой ковалентных радиусов [27].

Интересная информация получена о *транс*-влиянии водородного лиганда. В комплексе *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{H}(\text{Br})]$  длина связи Pt—Br составляет 256 пм, что сравнимо с 250 пм, когда бром находится в *транс*-положении к такому же лиганду. В  $[\text{Os}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{H}(\text{Br})]$  удлинение больше; длина связи Os—P составляет 256 пм с атомом водорода в *транс*-положении и 234 пм для двух *транс*-атомов фосфора. В то же время по сравнению с карбонильной группой атом водорода оказывает более слабое *транс*-влияние: в  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$  длина связи Mn—C короче при *транс*-положении атома водорода, чем когда две карбонильные группы находятся в *транс*-положениях.

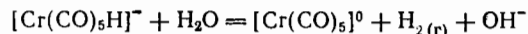
Сильноосновным и реакционноспособным является карбонилат-ион  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ . Он легко отщепляет протон от воды:



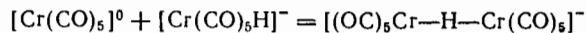
с образованием гидридопентакарбонилхромат(0)-иона. Последний может быть получен более удобным способом — восстановлением катиона  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$  с помощью  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  или по реакции



Если не провести осаждение соли с большим противоионом, анион может реагировать далее с водой:

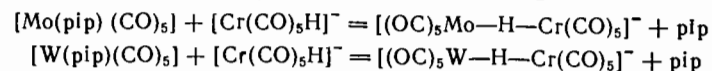


Неустойчивый карбонил  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^0$ , не подчиняющийся правилу Сиджвика, в свою очередь реагирует с избытком анионов:



Образуется двухъядерный комплекс с мостиковым атомом водорода. Сильная основность иона  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]^-$  способствует син-

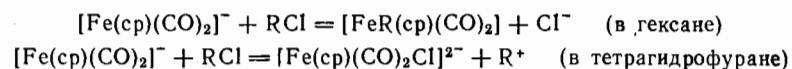
тезу аналогичных смешанных комплексов [28]:



где pip — пиперидин, легко обмениваемый лиганд.

В некоторых случаях водородный мостик в этих карбонилах напоминает водородную связь, но в случае двух богатых электронами металлов он почти ковалентный. Водородный мостик может быть как линейным, например, в  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$ , так и нелинейным, например, в  $[\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})\text{H}]$ . Различие в связях не очень ясно, однако считается, что в вольфрамовом комплексе связь вольфрам — вольфрам осуществляется через водород с угловым перекрытием [29, 30]. Подобные мостики В—Н—В будут обсуждены в разд. 14.

В общем, карбонилводородные соединения проявляют кислотные свойства, в некоторых случаях они ведут себя подобно основным гидридам элементов А-групп (например,  $\text{NaNH}$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ). Так, они являются восстановителями по отношению ко многим органическим соединениям и способны гидрировать алкины и алкены. Следовательно, сделать однозначный вывод о степени окисления водорода в них не представляется возможным; степень ковалентности связи М—Н можно считать промежуточной между водородом (—I) ( $\text{NaNH}$ ) и водородом (+I) ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). В пользу этого свидетельствуют реакции, ход которых (координация некоторого  $\text{R}^+$  или  $\text{X}^-$ ) определяется выбором растворителя [31]:



**Карбонильные изообальные фрагменты.** Многие реакции карбониллов металлов напоминают поведение некоторых неметаллов. Например, фрагмент  $[\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5]$  имеет 17 валентных электронов, что на 1 электрон меньше, чем должно быть по правилу Сиджвика. Этот фрагмент аналогичен атому хлора с семью валентными электронами, которому не хватает одного электрона для создания конфигурации благородного газа. Соединения и реакции этого фрагмента подобны тем, в которых участвует хлор или метильная группа. Они все являются свободными радикалами, и их химия определяется тенденцией к спариванию электронов. В обычном состоянии они существуют как димеры  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , могут быть восстановлены до анионов  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{CH}_3^-$  (в  $\text{MgCH}_3\text{X}$ ), которые являются (или могут в принципе быть) сопряженными основаниями кислот  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_4$ . Такие радикалы могут соединяться с другими радикалами типа  $\text{R}\cdot$  или  $\text{I}\cdot$  с образованием нейтральных молекул  $[\text{MnR}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{RCI}$  и  $\text{RCH}_3$  или  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}]$ ,  $\text{ICI}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$ . Все сказанное позволяет рассматривать фрагмент  $[\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5]$  как группу электроноэквивалентную, или *изообальную*\*, атому хлора или радикалу

\* Не следует путать это понятие с изоэлектронностью. Очевидно, что фрагмент  $[\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5]$  неизоэлектронен атому Cl и радикалу  $-\text{CH}_3$ . Последние две частицы изоэлектронны (на валентном уровне атомов Cl и C находится по 7 электронов), тогда как фрагмент  $[\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (17 электронов) электронно подобен им по поведению в реакциях, например, при присоединении атома водорода.

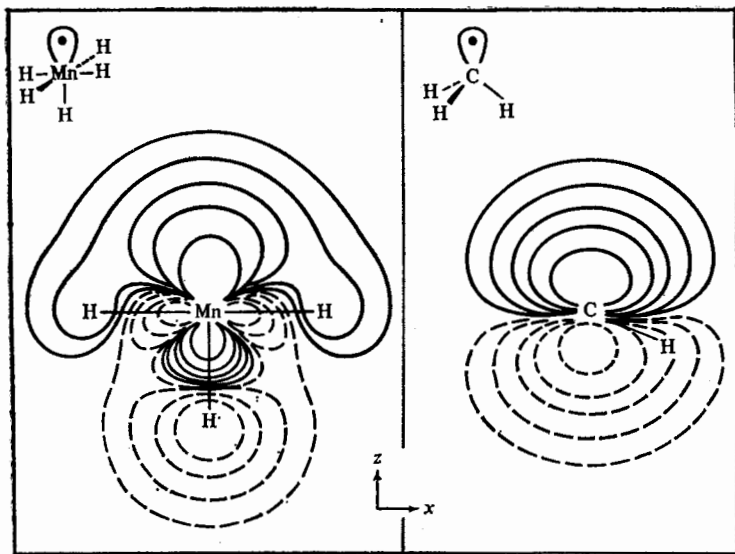


Рис. 13.6. Рассчитанные контурные диаграммы для изолобальных орбиталей  $a_1$  в  $[\cdot\text{MnH}_5]$  и в  $-\text{CH}_3$  [34]

метилу [32—35]. Эта концепция базируется на эквивалентности октета Льюиса для органических соединений и элементов А-групп и правила Сиджвика для металлоорганических соединений переходных элементов.

Конечно, эту идею нельзя распространять слишком широко. Например, не схожи хлороводород (сильная кислота) и гидридопентакарбонилмарганец  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ , являющийся слабой кислотой в водном растворе. Но зато схожи с последним циановодород — слабая кислота и метан, обычно не считающийся кислотой. Во многих случаях можно считать изолобальными  $[\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5]$  и псевдогалогениды. Изолобальный формализм касается чаще только электронного подобия, а не свойств указанных выше частиц, например их полярности и др.

Изолобальность относится не к числу электронов, а, скорее, к электронной плотности. Так, рассчитанная электронная плотность для фрагмента  $[\cdot\text{MnH}_5]$  может быть сопоставлена с электронной плотностью радикала  $-\text{CH}_3$  (рис. 13.6). Если рассчитать для этих изолобальных фрагментов интеграл перекрывания по отношению к присоединяющемуся атому водорода, то результаты будут удивительно похожи (рис. 13.7). Атом марганца всегда имеет несколько больший интеграл перекрывания, однако зависимость от расстояния явно симбатная.

Фрагменты, имеющие только 16 валентных электронов, будут вести себя как псевдохалькогены. Так, фрагмент  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  может образовывать  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$  (ср. с  $\text{H}_2\text{S}$ ) и  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  (ср. с  $\text{S}^{2-}$ ). Пятнадцатизлектронные

Рис. 13.7. Зависимость интеграла перекрывания  $S$  орбитали  $a_1$  в  $[\cdot\text{MnH}_5]$  и  $-\text{CH}_3$  с орбиталью  $1s$  атома Н от расстояния  $R$  для  $\text{Mn}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  [34]

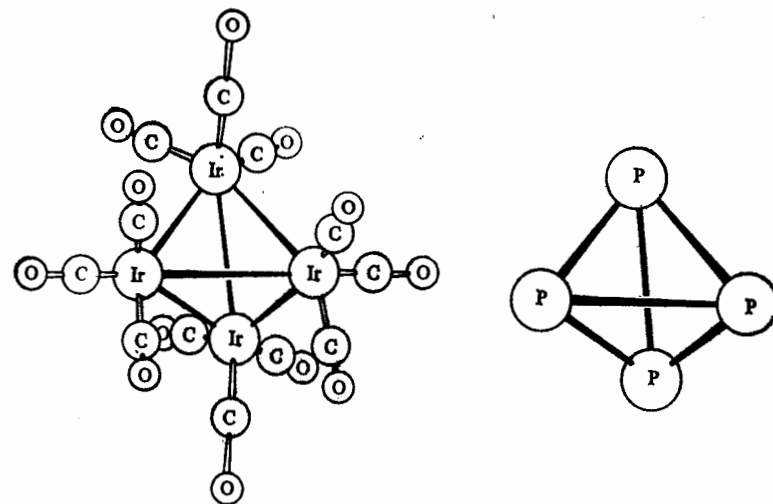
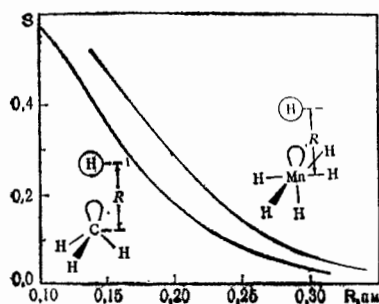
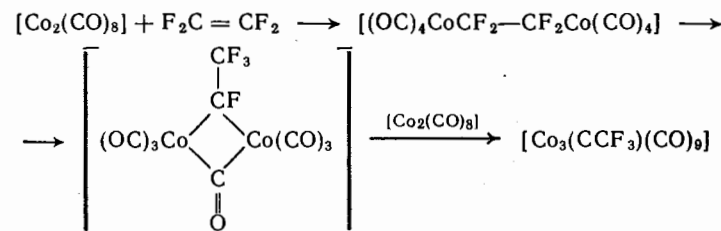


Рис. 13.8. Структура  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  и  $\text{P}_4$  [36]

фрагменты, такие, как  $\text{Ir}(\text{CO})_3$ , изолобальны с элементами VA группы, например с фосфором. Так, додекакарбонилтетраиридий изоструктурен с молекулой  $\text{P}_4$  (рис. 13.8); их изолобальные фрагменты  $\text{Ir}(\text{CO})_3$  и P трехвалентны.

С помощью концепции об изолобальных фрагментах могут быть систематизированы также и некоторые химические реакции. Например, дисмутация карбонил металлов (см. выше) аналогична подобной реакции для галогенов и псевдогалогенов. Карбонилы металлов могут также подвергаться галогенированию и гидрированию. Известен один пример, когда карбонил металла присоединяется по двойной связи:

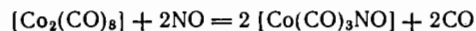
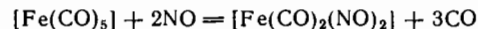


Мы будем встречать и далее в этом разделе примеры изолобальных фрагментов, поэтому, суммируя сказанное выше, полезно здесь дать их определение: два фрагмента являются изолобальными, если число, симметрия, энергия и форма внешних орбиталей, а также число электронов на них одинаковы [34].

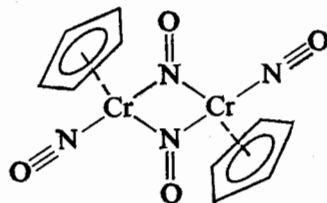
## 13.2. НИТРОЗИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Молекула монооксида азота легко ионизируется с образованием катиона нитрозила  $\text{NO}^+$ , изоэлектронного с молекулой монооксида углерода. Как лиганд молекула  $\text{NO}$  является донором

трех электронов\*. Комплексов с лигандом NO (нитрозил) немного, однако известно большое число смешанных карбонилнитрозильных соединений. Они легко образуются по реакциям замещения:



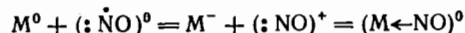
Нитрозилы металлов такого типа обычно подчиняются правилу Сиджвика, например изоэлектронная серия  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ ,  $[\text{MnCO}(\text{NO})_3]$  и  $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$ . В целом, химия нитрозилов металлов развита в гораздо меньшей степени, чем химия карбониллов. Обычно нитрозильные соединения образуются при введении монооксида азота в комплекс с нечетным числом электронов для создания конфигурации благородного газа; при этом  $[\text{Ni}(\text{CO})_2]$  переходит в  $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{CO})]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CO})\text{H}]$  — в  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{CO})]$  и т. п. Как правило, нитрозильные лиганды являются концевыми, хотя известны и мостиковые нитрозилы, например  $[(\text{cp})(\text{NO})\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cr}(\text{NO})(\text{cp})]$ :



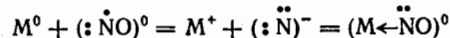
Как и в случае карбониллов, полосы валентных колебаний в ИК-спектрах таких соединений лежат для концевых NO при  $1550\text{--}1950\text{ см}^{-1}$ , для мостиковых NO при  $1330\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  [37].

По химическому связыванию поведение лигандов CO и NO во многом сходно. Правда, в одном отношении они ведут себя различно: в большинстве комплексов группы M—N—O линейны,

\* Автор имеет в виду следующие формальные механизмы образования фрагмента M—NO: а) предварительная положительная ионизация нитрозильного лиганда с передачей электрона атому металла и формирование  $\sigma$ -связи M—NO с атомом азота в  $sp$ -гибридизации (линейная группировка с валентным углом M—N—O  $180^\circ$ ), а именно:

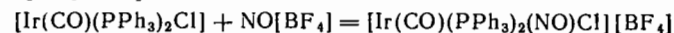


где лиганд NO рассматривается как донор трех электронов; б) предварительная отрицательная ионизация нитрозильного лиганда с передачей электрона от атома металла и формирование  $\sigma$ -связи M—NO с атомом азота в  $sp^2$ -гибридизации (незавершенная треугольная группировка с валентным углом M—N—O  $120^\circ \leq \alpha < 180^\circ$ , обычно  $\alpha = 120\text{--}140^\circ\text{C}$ ), а именно:



где лиганд NO рассматривается как одноэлектронный донор. Чаще всего в линейных группах M—N—O распределение эффективных зарядов следующее:  $\text{M}^- (\text{NO}^+)$ , а в изогнутых группах —  $\text{M}^+ (\text{NO}^-)$ . — Прим. ред.

но в некоторых случаях отчетливо проявляется их изгиб, например, в продукте реакции:



Строение этого продукта (рис. 13.9, а) отвечает квадратной пирамиде с атомом N в вершине, угол Ir—N—O равен  $124^\circ$ . Впоследствии было найдено несколько других комплексов с похожими нитрозильными группами, включая интересный комплекс  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})_2\text{Cl}][\text{PF}_6]$ , содержащий как линейную, так и изогнутую группы Ru—N—O (рис. 13.9, б).

Обсудим теперь длины связей M—N и N—O в нитрозилах металлов, т. е. возможность  $\pi$ -связывания M—NO. Для металлов с дефицитом электронов на  $d$ -орбиталях пара электронов на  $\pi$ -МО лиганда NO может образовать  $\pi$ -составляющую M—NO, поэтому возможны канонические формы  $\text{M}^+ - (\text{N} \equiv \text{O})^-$  и  $\text{M}^- = (\text{N} = \text{O})^+$  с атомом азота в  $sp$ -гибридизации (предпочтительнее отдается второй форме с  $\pi$ -связью металл — нитрозил, похожей на катион нитроила  $\text{O} = (\text{N}^+ = \text{O})$ ). Для металлов с избытком электронов (заполненные  $d$ -орбитали)  $\pi$ -связывание маловероятно, и для изображения фрагмента M—NO больше подходит форма  $\text{M}^+ - (\ddot{\text{N}} = \text{O})^-$ , похожая на  $\text{Cl}^+ - (\ddot{\text{N}} = \text{O})^-$ . Следовательно, в первом случае связь M—N должна быть короче (условно двойная  $\text{M} = \text{N}$ ): так, в комплексе рутения (см. рис. 13.9, б) связь рутений — азот в линейной группе Ru—NO на  $12,1\text{ пм}$  короче, чем в изогнутой группе. Длины связей N—O, однако, мало отличаются в обеих группах ( $116,2$  и  $117\text{ пм}$  соответственно), что необычно (укорачивание связи M—N в соответствии с теорией должно вызывать большее удлинение соседней связи N—O).

Интересным в связи с этим является сравнение двух комплексов:  $[\text{CoL}_2(\text{NO})]^{2+}$  и  $[\text{CoL}_2(\text{NO})(\text{NCS})]^+$ , где L — бидентатный лиганд с двумя донорными атомами мышьяка (рис. 13.10). В первом комплексе правило Сиджвика выполняется ( $\sum e^- = 18$ ),

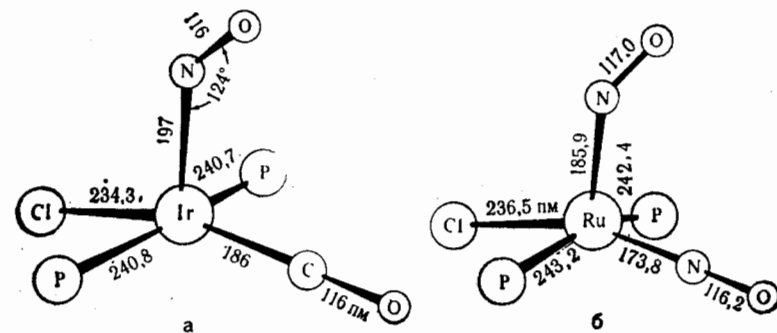


Рис. 13.9. Строение координационных фрагментов некоторых комплексов с изогнутыми связями M—N—O:  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})\text{Cl}]^+$  (а) и  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})_2\text{Cl}]^+$  (б) [38, 39]

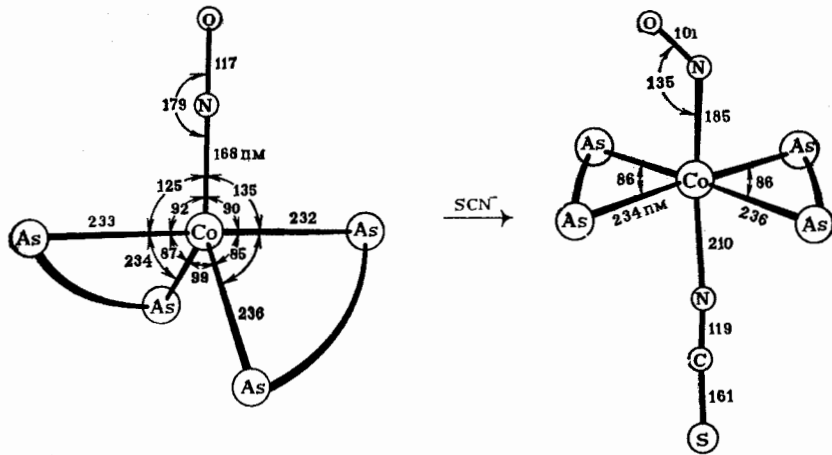
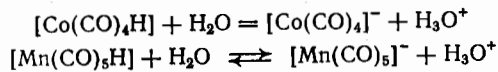


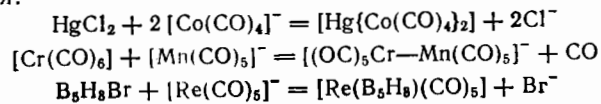
Рис. 13.10. Строение координационных фрагментов комплексов  $[\text{CoL}_2(\text{NO})]^{2+}$  и  $[\text{CoL}_2(\text{NO})(\text{NCS})]^+$  [4]

если линейному фрагменту  $\text{CoNO}$  присписать формулу  $\text{Co}=\text{N}=\text{O}$ . При добавлении ионов  $\text{NCS}^-$  образуется второй комплекс и КЧ атома  $\text{Co}$  изменяется с 5 на 6. Тиоцианатный  $\text{N}$ -лиганд приносит в систему свою пару электронов, и для выполнения правила Сиджвика формула фрагмента  $\text{CoNO}$  должна стать  $\text{Co}-\text{N}=\text{O}$ , а сам фрагмент станет изогнутым, что и подтверждается на практике значениями длин связей  $\text{Co}-\text{N}$ .

Лиганд  $\text{NO}$  при образовании нитрозиллов является, в частности, акцептором  $\pi$ -электронов (от металла), и поэтому кислотой по Льюису, а атом металла — основанием по Льюису. Такое встречается нечасто, и мы не привыкли считать атом металла основанием (чаще катионы металлов проявляют типичные кислотные свойства). Правда, в низкой степени окисления металлы являются хорошими восстановителями и, следовательно, источниками электронной плотности. Хотя считать переходные металлы основаниями предложили относительно недавно [40], подтверждающие примеры были известны и раньше. Так, некоторые карбонилводородные соединения при протолизе в водном растворе проявляют кислотные свойства:



и образуют сопряженные основания  $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$ , где атом  $\text{M}$  обладает донорной парой электронов. Эти анионные основания являются сильно нуклеофильными и замещают более слабые основания:

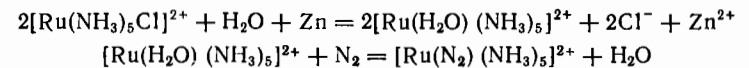


Недавно обнаружено, что тринитрозилкобальт  $[\text{Co}(\text{NO})_3]$  является очень сильным основанием по Льюису и образует аддукт с триметилбораном более устойчивый, чем аддукты с аммиаком или триметиламином [41]. Найдено, что сродство к протону в газовой фазе для пентакарбонилжелеза составляет  $-855$  кДж/моль, что немного меньше, чем для аммиака [42]. Поскольку даже в водном растворе протон может связываться с атомом металла (см. выше протолиз карбонилводородного соединения марганца), основность переходных металлов в низких степенях окисления — это широко распространенное явление. Недавно оценено сродство к протону для атома урана, равное  $-995$  кДж/моль, что дает право отнести его к сверхоснованиям [43].

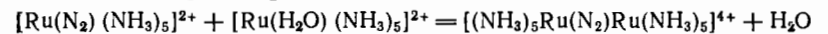
### 13.3. КОМПЛЕКСЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ

Молекула азота  $\text{N}_2$  изоэлектронна как с молекулой монооксида углерода, так и с катионом нитрозила. Однако несмотря на обилие комплексов с  $\text{CO}$  и  $\text{NO}^+$ , многие годы не удавалось получить комплекс с диазотом в качестве лиганда. Это объясняют обычно неполярностью молекулы диазота и неспособностью  $\text{N}_2$  вести себя, как  $\pi$ -акцептор\*.

Первый комплекс с молекулой  $\text{N}_2$  был описан в 1965 г.; его получили при восстановлении хлорида рутения(III), содержащего примесь рутения(IV), гидратом гидразина. Этот комплекс — катион диазотпентаамминрутения(II) — выделили в виде различных солей [44]. Вскоре были найдены и другие методы синтеза этого комплекса, например, через катион азидопентаамминрутения(III)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}$ , который медленно разлагается с образованием  $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ , или даже с использованием газообразного азота:



Неожиданно большая нуклеофильность  $\text{N}_2$  иллюстрируется последней реакцией, а также образованием комплекса с мостиковым диазотом [45, 46]:



Для выяснения природы связи  $\text{M}-\overset{\cdot}{\text{N}}_2$  использовали различные экспериментальные методы. Рентгеноструктурное изучение комплекса  $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  показало, что группа  $\text{Ru}-\text{N}-\text{N}$  линейна, но неупорядоченность кристалла воспрепятствовала точному определению длины связей [47]. Подобное изучение было проведено для комплекса  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3(\text{N}_2)\text{H}]$  (рис. 13.11); результаты изучения показали, что  $\text{N}_2$  во многом сходен с  $\text{CO}$  по

\* Напомним, что дипольный момент монооксида углерода также очень мал и равен 0,112 Д.



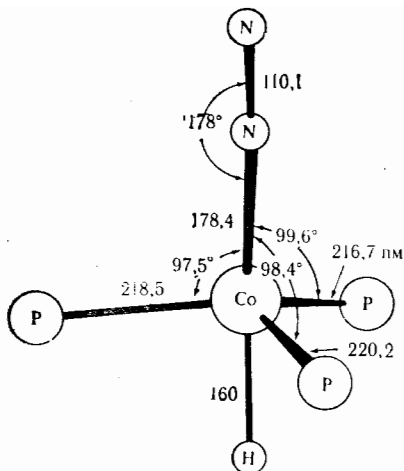


Рис. 13.11. Строение координационного фрагмента комплекса  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3(\text{N}_2)\text{H}]$  [48].

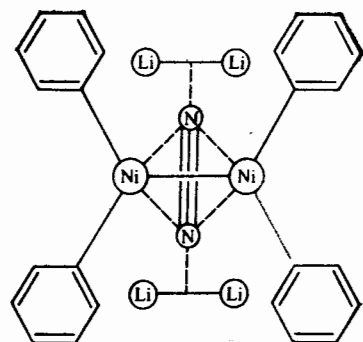


Рис. 13.12. Поперечная связь лиганда  $\text{N}_2$  с металлами (фрагмент комплекса) [51]

природе связи с металлами. Электронная плотность металла переходит на разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь молекулы  $\text{N}_2$ , в результате чего укорачивается связь  $\text{Co}-\text{N}$  (178,4 пм) и становится ближе к длине связи  $\text{Co}-\text{CO}$  (175,3 пм), чем к длине связи  $\text{Co}-\text{NH}_3$  (195 пм). Длина связи  $\text{N}-\text{N}$  (110,1 пм) больше, чем в свободном диазоте (109,8 пм); это означает ослабление тройной связи азот—азот за счет появления электронной плотности на разрыхляющих орбиталях (ср. со значением 111,6 пм для длины связи с порядком 2,5 в ионе  $\text{N}_2^+$ ). Такая интерпретация подтверждается данными по ИК- и мессбауэровским спектрам диазотных и карбонильных комплексов иридия(I) [49, 50]. Оказалось, что связи  $\text{Ir}-\text{N}_2$  и  $\text{Ir}-\text{CO}$  подобны, но первые несколько длиннее. Моноксид углерода — лучший  $\sigma$ -донор и (или)  $\pi$ -акцептор. Этого следовало ожидать, исходя из того, что молекула  $\text{CO}$  несколько полярна и ее разрыхляющая  $\pi$ -орбиталь имеет более выраженный  $\text{C}$ -характер, что способствует ее перекрыванию с орбиталью металла (рис. 4.26 и 4.27).

В большинстве комплексов  $\text{N}_2$  является концевым лигандом, однако открыт класс соединений и с другой координацией лиганда, называемой иногда «поперечной» связью (рис. 13.12). В указанном фрагменте имеется молекула тетрафенилдиниеля с одинарной связью никель—никель длиной 275 пм. Молекула  $\text{N}_2$  координируется сбоку обоими атомами никеля. При этом каждый атом азота оказывается также координированным с центром перпендикулярной связи литий—литий\*. Интересно,

\* Длина связи между атомами лития равна 258 мп и сопоставима с длиной 267 пм в газообразной молекуле  $\text{Li}_2$ .

что длина связи азот—азот составляет 136 пм, что является промежуточным значением между длиной двойной и одинарной связи.

Синтез комплексов, содержащих группу  $\text{N}_2^+$  со значительно ослабленной связью азот—азот, открывает возможность прямой фиксации азота из атмосферы, что давно привлекает химиков. Это позволит разобраться в родственных процессах биологической фиксации азота с помощью ферментов.

### 13.4. МЕТАЛЛОЦЕНЫ

Ненасыщенные углеводороды способны образовывать  $\pi$ -связь с атомом металла путем передачи металлу  $\pi$ -электронов своей кратной связи. При формировании  $\pi$ -комплексов каждый лиганд координируется двойной связью, являющейся донором двух электронов. Приведем несколько примеров  $\pi$ -комплексов, подчиняющихся правилу Сиджвика:

		Fe	26e <sup>-</sup>		
		CH=CH <sub>2</sub>			
Mn <sup>+</sup>	24e <sup>-</sup>		4e <sup>-</sup>	Cr	24e <sup>-</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2e <sup>-</sup>	CH=CH <sub>2</sub>		2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12e <sup>-</sup>
5CO	10e <sup>-</sup>	3CO	6e <sup>-</sup>	[Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ]	36e <sup>-</sup>
[Mn(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	36e <sup>-</sup>	[Fe(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	36e <sup>-</sup>		

Часто в  $\pi$ -комплексы входят лиганды, которые можно формально рассматривать как свободные радикалы, например радикал аллил  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$  — трехэлектронный донор и радикал цикlopentadiенил  $\cdot\text{C}_5\text{H}_5$  — пятиэлектронный донор. Примеры таких  $\pi$ -комплексов:

Mn	25e <sup>-</sup>	Fe	26e <sup>-</sup>	Ni	28e <sup>-</sup>
CH <sub>2</sub> =CH $\dot{\text{C}}$ H <sub>2</sub>	3e <sup>-</sup>	$\dot{\text{C}}_5\text{H}_5$	5e <sup>-</sup>	$\dot{\text{C}}_5\text{H}_5$	5e <sup>-</sup>
4CO	8e <sup>-</sup>	2 $\dot{\text{C}}_5\text{H}_5$	10e <sup>-</sup>	NO	3e <sup>-</sup>
[Mn(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>4</sub> ]	36e <sup>-</sup>	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	36e <sup>-</sup>	[Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(NO)]	36e <sup>-</sup>

Правило Сиджвика выполняется для этого типа металлорганических соединений не так последовательно, как для карбониллов, нитрозиллов и их производных. Например, кроме ферроцена  $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$ , являющегося первым среди синтезированных металлоценов, известны соединения  $[\text{M}(\text{cp})_2]$  для ряда других 3d-элементов ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), для которых правило Синджвика не может выполняться. При этом только ферроцен проявляет исключительную термическую устойчивость (не разлагается до 500 °С) и нечувствителен к окислению кислородом воздуха. Кобальтоцен  $[\text{Co}(\text{cp})_2]$  (37 e<sup>-</sup>) уже легко окисляется до иона  $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ , который по термической устойчивости напоминает ферроцен.

Смешанные карбонилциклопентадиенильные комплексы известны для всех металлов от ванадия до никеля:  $[V(CO)_4(cp)]$ ,  $[Cr_2(CO)_6(cp)_2]$ ,  $[Mn(CO)_3(cp)]$ ,  $[Fe_2(CO)_4(cp)_2]$ ,  $[Co(CO)_2(cp)]$  и  $[Ni_2(CO)_2(cp)_2]$ . Интересно, что эти соединения для выполнения правила Сиджвика либо мономерны (для элементов с нечетными порядковыми номерами — V, Mn и Co), либо димерны (для элементов с четными порядковыми номерами — Cr, Fe и Ni).

Ниже перечислены различные лиганды, выступающие как доноры электронов в металлоценах с выполняющимся правилом Сиджвика:

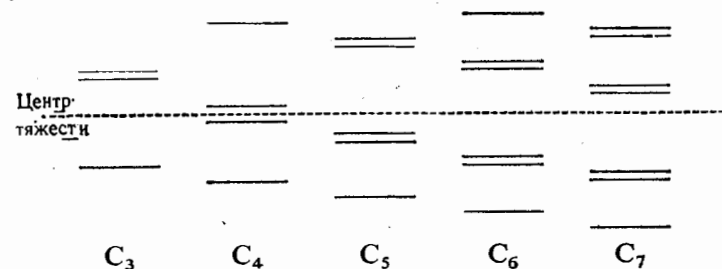
Водород	$1e^-$	Алкены (на одну двойную связь)	$2e^-$
Алкил, ацил	$1e^-$	Аллил $CH_2=CH=CH_2$	$3e^-$
Карбонил	$2e^-$	Циклопентадиенил $\cdot C_5H_5$	$5e^-$
Нитрозил	3 или $1e^-$	Циклопентатриенил $\cdot C_7H_7$	$7e^-$
Простые основания по Льюису ( $Cl^-$ , $PR_3$ и др.)	$2e^-$		

Разумное использование правила Сиджвика может существенно помочь в предсказании точной формулы соединения, его устойчивости и даже строения. Обсудим, можно ли получить соединение с формулой  $[Fe(CO)_2(cp)_2]$ . Если это соединение будет напоминать молекулу ферроцена, то, очевидно, нарушится правило Сиджвика. По-видимому, один из циклопентадиенильных лигандов должен быть  $\pi$ -донором, а другой —  $\sigma$ -донором, тогда правило Сиджвика не нарушится. Такое предсказание оправдывается на практике (см. ниже). Подчеркнем, что без экспериментального подтверждения правило Сиджвика остается формальным предположением.

Комплексы типа ферроцена подчиняются общим правилам (разработанным для карбонильных комплексов), т. е. не несут ничего теоретически нового, но ценны для исследования некоторых деталей природы молекулярных орбиталей. Свойства молекулярных орбиталей в  $\pi$ -системе циклического полиена можно кратко сформулировать следующим образом. Имеется одна орбиталь с минимальной энергией, состоящая из непрерывных, т. е. безузловых\* электронных плотностей выше и ниже плоскости цикла. Несколько более высокую энергию имеют две вырожденные орбитали, каждая из которых содержит одну узловую плоскость, проходящую через основную ось. Следующие за ними более высокие по энергии две вырожденные орбитали содержат две узловые плоскости. Далее могут идти дважды вырожденные орбитали с числом узловых поверхностей, увеличивающимся до тех пор, пока число молекулярных орбиталей не сравняется с числом атомных  $p$ -орбиталей, т. е. с числом атомов углерода в цикле. Если это число нечетное, самая высокая разрыхляющая орбиталь будет дважды вырожденной; если число атомов угле-

\* Это относится к узловым поверхностям, перпендикулярным плоскости цикла. Последний должен иметь узловые поверхности, так как  $\pi$ -система образована атомными  $p$ -орбиталями.

рода четное, самая высокая разрыхляющая орбиталь невырождена:



Увеличение числа узлов в молекулярных орбиталях определяет их симметрию относительно оси цикл — металл — цикл в металлоцене:  $\sigma$  (полная цилиндрическая симметрия),  $\pi$  (одна

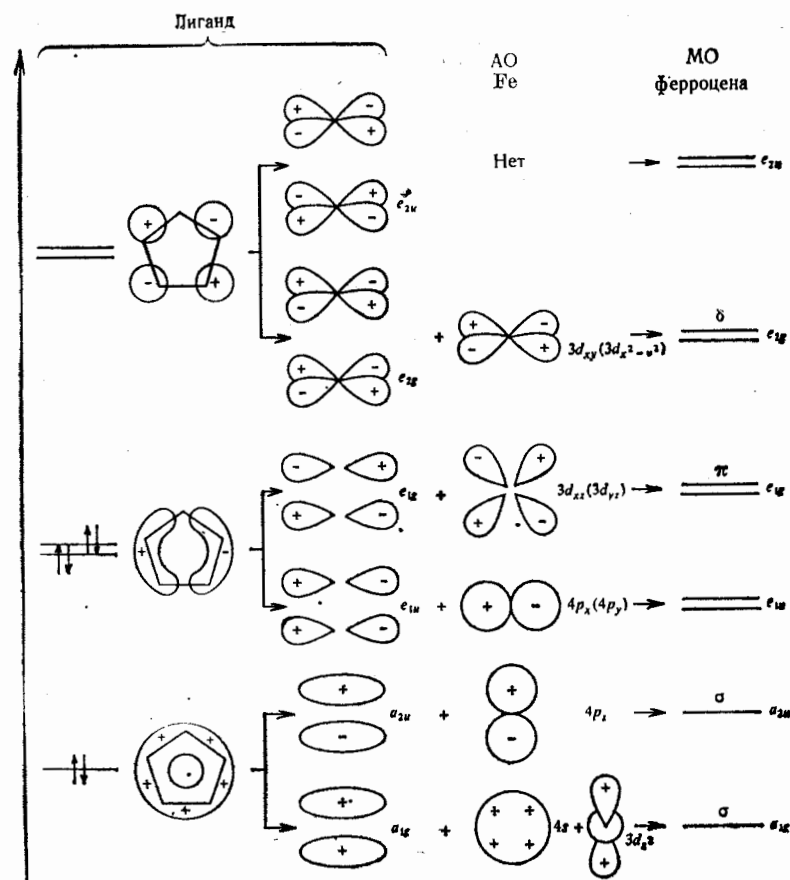


Рис. 13.13. Образование МО ферроцена из групповых орбиталей лигандов и атомных орбиталей железа

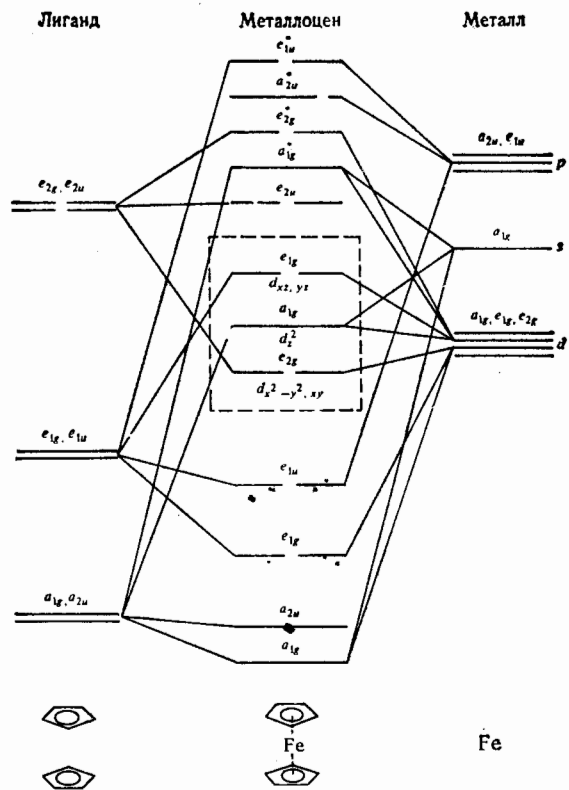


Рис. 13.14. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для ферроцена (орбитали, заполняемые в металлоценах, обведены пунктиром; для ферроцена имеем  $e_{2g}^4 a_{1g}^2$  [52])

узловая поверхность),  $\delta$  (две узловые поверхности) и т. д. Групповые орбитали лигандов могут комбинироваться с атомными орбиталями металла той же симметрии. Например, рассмотрим самую низкую по энергии связывающую орбиталь лиганда. Она не имеет узлов, и если волновые функции таких орбиталей обоих циклов записать с одинаковым знаком, то получится четная групповая орбиталь лигандов с той же симметрией ( $a_{1g}$ ), что и у атомной  $s$ -орбитали металла. Если две волновые функции записать с противоположными знаками, получится нечетная групповая орбиталь лигандов той же симметрии ( $a_{2u}$ ), что и у атомной  $p$ -орбитали металла. Результаты комбинирования групповых орбиталей лигандов и атомных орбиталей железа для ферроцена показаны на рис. 13.13.

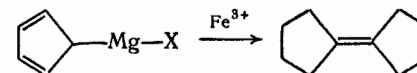
Хотя рассмотрение симметрии и позволяет заключить, что образование молекулярных орбиталей возможно, необходимо знание относительных энергий и интегралов перекрывания, чтобы оценить природу получаемых энергетических уровней. Энер-

гетическая диаграмма для ферроцена приведена на рис. 13.14. Орбитали  $a_{1g}(\sigma)$  циклопентадиенила наимного устойчивей орбиталями металла и взаимодействуют с последними слабо. Орбитали  $e_2$ , наоборот, очень высоки по энергии, и поэтому взаимодействуют тоже слабо. Другими словами, связывающие орбитали  $a_{1g}$  и разрыхляющие орбитали  $e_2$  локализованы почти полностью на лигандах. Орбитали  $4p$  атома железа имеют высокую энергию, и поэтому  $e_{1u}$ - и  $a_{2u}$ -МО не вносят большого вклада в связывание. Только комбинации  $e_{1g}$ -орбиталей циклов и  $3d$ -орбиталей металла образуют две сильные  $\pi$ -связи. Эти связи дают настолько большую стабилизацию, что удерживают молекулы вместе.

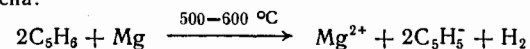
Для заполнения всех связывающих и несвязывающих орбиталей (но не разрыхляющих) требуется девять пар электронов. Таким образом, правило Сиджвика отражает заполнение устойчивых МО.

Диаграмма рис. 13.14 позволяет предсказать магнитные свойства металлоценов ( $M = Ti - Co$ ). Так, парамагнитность  $[V(\text{cp})_2]^+$  и  $[V(\text{cp})_2]$  обусловлена двумя и тремя неспаренными электронами ( $e_{2g}^2$  и  $e_{2g}^2 a_{1g}^1$  соответственно).

Первый металлоцен был получен случайно и двумя различными способами. Авторы [53] пытались синтезировать фульвален окислением циклопентадиенильного реактива Гриньяра с помощью железа(III):

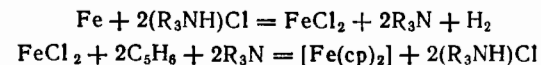


Фульвален получен не был, но зато образовалось устойчивое оранжевое соединение, которое впоследствии идентифицировали и назвали ферроценом  $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$ . Железо(III) сначала восстанавливалось реактивом Гриньяра до железа(II), а последнее входило в ферроцен. Позднее была доказана возможность синтеза ферроцена и других металлоценов при использовании циклопентадиенида натрия, таллия и магния. Последний образуется непосредственно из циклопентадиена:



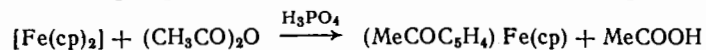
Он представляет собой твердое белое вещество, устойчивое в сухом азоте, и является хорошим источником циклопентадиенид-ионов.

Наиболее устойчивый из металлоценов — ферроцен; его можно синтезировать способами, которыми не удается получить другие металлоцены. Так, железо реагирует непосредственно с циклопентадиеном при высоких температурах (второй из первоначальных способов его синтеза [54]). Использование аминов облегчает удаление кислотного водорода циклопентадиена, и этого достаточно, чтобы дать возможность образоваться ферроцену из железа при низких температурах:

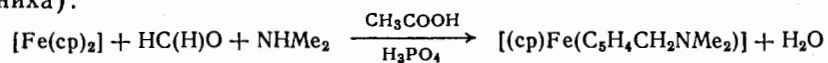


Циклопентадиенильные кольца в ферроцене являются ароматическими и часто вступают в те же реакции, что и бензол. В целом, все металлоцены более активны, чем бензол, следовательно, их электроны более подвижны. Например, легко проходит реакция ацилирования ферроцена уксусным ангидридом в

присутствии ортофосфорной кислоты как катализатора:

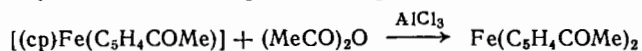


Второй пример активности ферроценовых циклов — реакция конденсации с формальдегидом и аминами (конденсация Манниха):



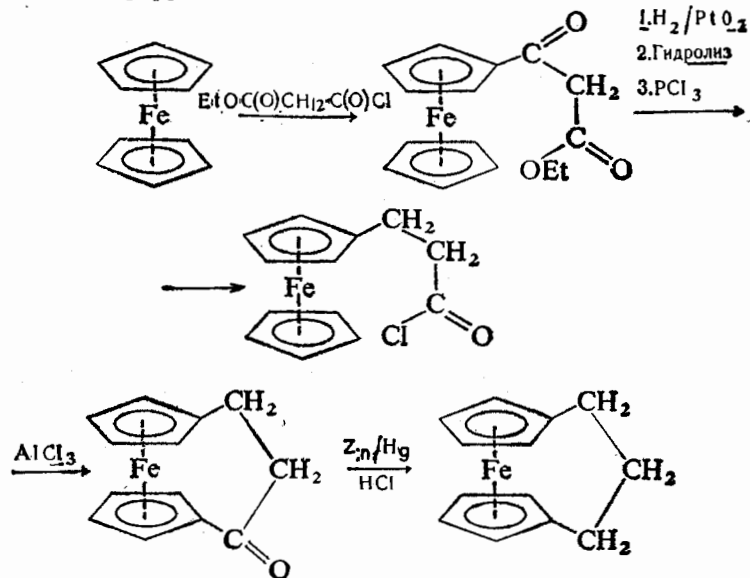
Ферроцен, таким образом, имеет большее сходство с тиофеном и фенолом, чем с бензолом, который не вступает в реакцию конденсации Манниха.

Ацелирование ферроцена снижает активность молекулы. Для получения диацетильного соединения требуются условия, подобные условиям ацилирования ароматических циклов:



Продукт почти целиком является 1,1'-изомером (ацетильные группы в различных циклах); 1,2-изомер присутствует только как примесь. То, что замещение протекает во втором цикле, говорит о переходе электронов от цикла к циклу через атом железа; существование для  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$  только одного изомера свидетельствует о свободном вращении циклов относительно друг друга.

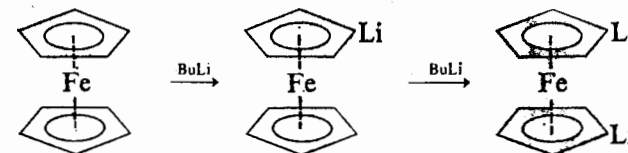
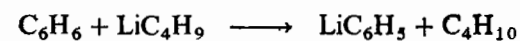
Реакции ацилирования позволяют связать углеродной цепью два цикла в ферроцене:



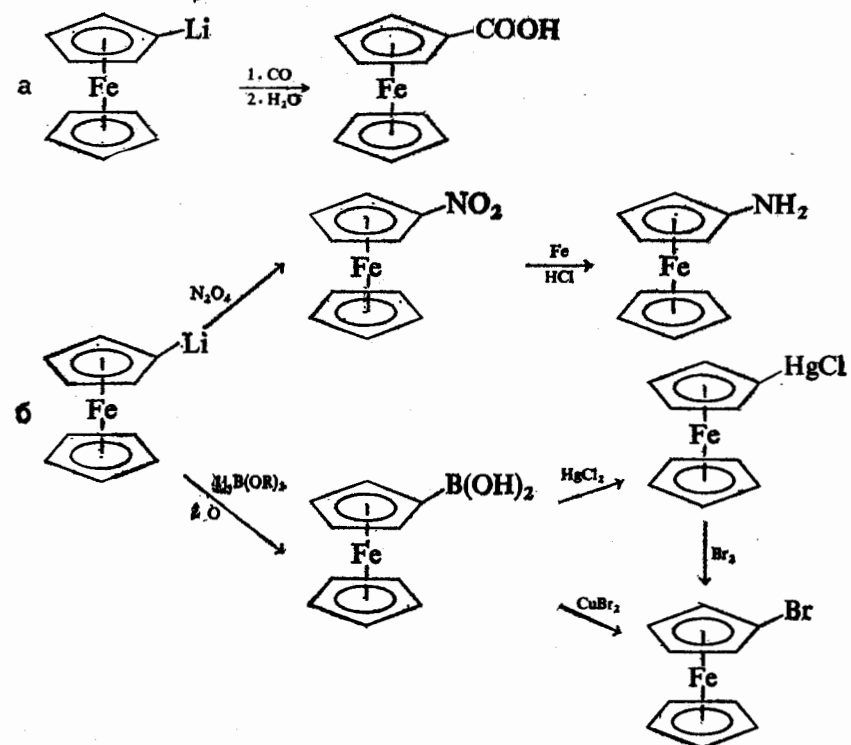
Соединения этого типа не только интересны своим строением, но и полезны в плане информации о связях и строении метал-

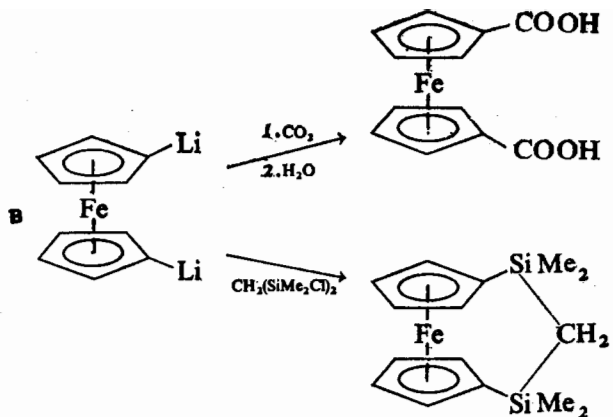
лоценов. Известно, что мостиковые соединения обязательно хиральны, но энантимеры до сих пор не выделены, поскольку они немедленно рацемизируются в растворе.

Типичные для ароматических соединений реакции, такие, как нитрование и бромирование, невозможны с участием металлоценов из-за их чувствительности к окислению (см. ниже). Однако металлоцены легко вступают, как и ароматические соединения, в реакции с металлами [55]. Так, аналогично образованию фениллития из бензола ( $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{LiC}_4\text{H}_9 = \text{LiC}_6\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ ) получают подобные соединения из ферроцена:



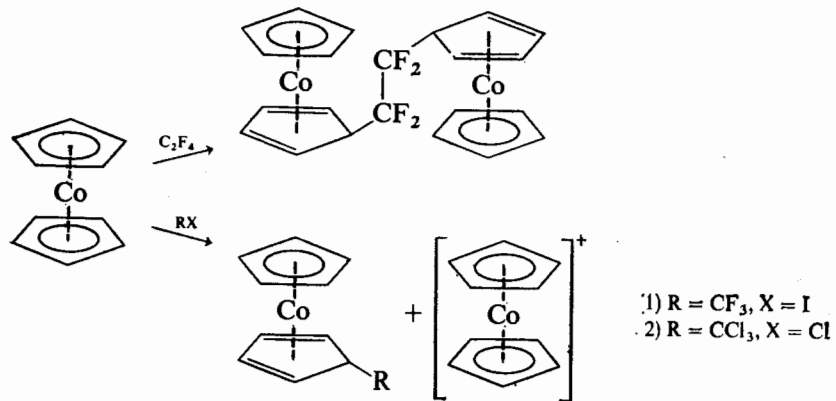
Моно- и дилитиевые производные используют в качестве реагентов при синтезе различных производных ферроцена. Приведем некоторые типичные схемы:





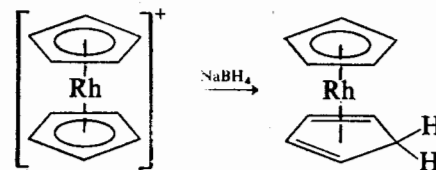
Некоторые металлоцены можно окислить. Ферроцен теряет электрон трудно, поскольку нарушается конфигурация благородного газа. В то же время кобальтоцен легко окисляется до катиона кобальтциния, теряя тридцать седьмой (разрыхляющий) электрон. Никелоцен с двумя электронами на разрыхляющих орбиталях также может быть окислен, хотя у него удаляется только один электрон с образованием не очень устойчивого катиона никелициния.

Кобальтоцен может образовывать конфигурацию благородного газа вокруг атома кобальта в реакциях с галогенпроизводными углеводородов, используя свой 37-й электрон для образования  $\sigma$ -связи в циклопентадиеновом цикле (четырёхэлектронный донор в отличие от пятиэлектронного циклопентадиенила):

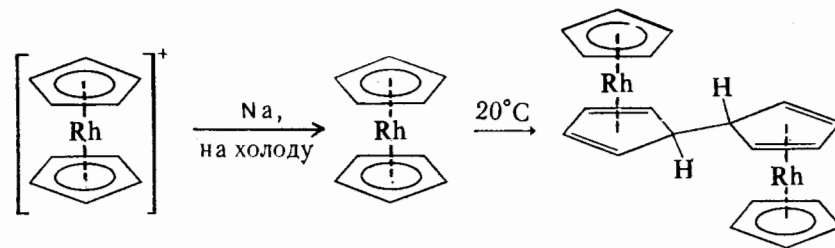


Родоцен  $[Rh(cp)_2]$  более активен, чем кобальтоцен, и может быть получен и выделен только при восстановлении в отсутствие

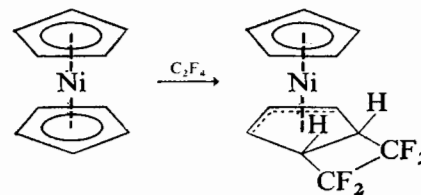
растворителей; в других условиях образуется циклопентадиеновый комплекс:



Даже будучи выделенным, родоцен неустойчив и спонтанно димеризуется при комнатной температуре:



Никелоцен содержит два избыточных электрона и может реагировать подобным образом с превращением одного циклопентадиенильного кольца в трехэлектронный донор:



Образующаяся трехэлектронная  $\pi$ -система подобна таковой в аллильных комплексах (см. разд. 13.6).

Металлоцены 3d-элементов  $[M(cp)_2]$  изоморфны и имеют температуры плавления, близкие к  $173^\circ C$ :

Металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Цвет комплекса	темно-коричневый	красный	желтый	оранжевый	темно-красный	зеленый
$t_{пл}, ^\circ C$	167—168	172—173	172—173	173	173—174	173—174

Найдено, что ферроцен в твердом состоянии имеет строение с повернутыми относительно друг друга кольцами (рис. 13.15), а в газовой фазе, наоборот (барьер вращения  $4 \pm 1$  кДж/моль), рутениевый и осмиевый аналоги имеют симметричное строение. Следовательно, циклы относительно легко поворачиваются, и на конфигурацию молекул в кристалле оказывают влияние силы

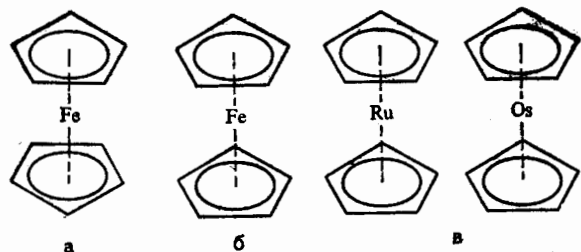


Рис. 13.15. Строение молекул некоторых металлоценов: ферроцен в кристалле (а) и в газе (б), рутеноцен и осмоцен в кристалле (в)

решетки [56]. Некоторые производные ферроцена имеют симметричную форму в твердом состоянии, по-видимому, из-за действия, например, в кристалле  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]$ , межмолекулярных сил, в данном случае — водородных связей [57].

В типичных металлоценах  $[\text{M}(\text{cp})_2]$  связи С—С имеют равную длину, а сами циклы параллельны. Имеется, однако, несколько производных, в которых кольца наклонены одно по отношению к другому. Например,  $[\text{Re}(\text{cp})_2\text{H}]$  и  $[\text{Ti}(\text{cp})_2\text{Cl}_2]$  (рис. 13.16), в которых пространственное включение дополнительных лигандов препятствует параллельности колец. Кроме того, неподеленная пара электронов атомов  $\text{Sn}^{\text{II}}$  и  $\text{Pb}^{\text{II}}$  приводит к аналогичному вращению колец в  $[\text{Sn}(\text{cp})_2]$  и  $[\text{Pb}(\text{cp})_2]$ . Наконец, имеются соединения с более чем двумя циклопентадиенильными группами. Примерами являются трис(циклопентадиенил)титан и тетракис(циклопентадиенил)уран (см. рис. 13.16). Другой тип строения имеет ион  $[\text{Ni}_2(\text{cp})_3]^+$  с послойным расположением атомов никеля и циклопентадиенильных циклов (рис. 13.17) [58, 59].

Известно несколько соединений, имеющих только один циклопентадиенильный цикл на один атом металла. Циклопентадиенид натрия, циклопентадиенилталлий (в газе) и циклопентадиенилдиндий (в газе) имеют строение типа бутерброда. В твердом виде циклопентадиенилдиндий полимеризуется с образованием бесконечной сэндвичевой структуры при чередовании циклопентадиенильных циклов и атомов индия.

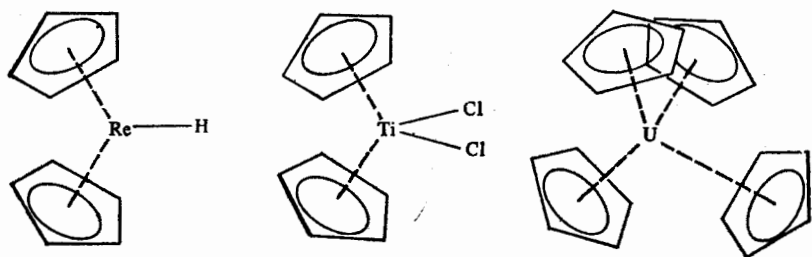
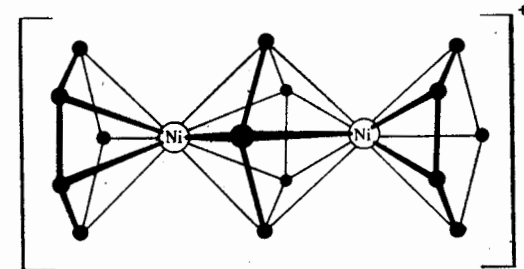


Рис. 13.16. Строение металлоценовых производных с непараллельными циклами

Рис. 13.17. Строение иона  $[\text{Ni}_2(\text{cp})_3]^+$

Имеется довольно большое число соединений, содержащих в координационной сфере единственный цикл и дополнительные лиганды, такие, как нитрозил. Они или мономеры или димеры в зависимости от выполнения правила Сиджвика. Некоторые примеры приведены на рис. 13.18.



Строение комплекса (циклопентадиенил) (трифенилфосфин)медь изучено детально [60]. Связи С—С в нем имеют длину  $139,9 \pm 0,6$  пм, атомы водорода слегка приподняты над плоскостью углеродного остова в направлении металла. Подобные результаты были получены и для дибензолхрома [61] и бис(циклопентадиенил)хрома [62].

Есть много подтверждений симметрии  $D_{5h}$  (или  $C_{5v}$ , если водородные атомы расположены над плоскостью) у циклопента-

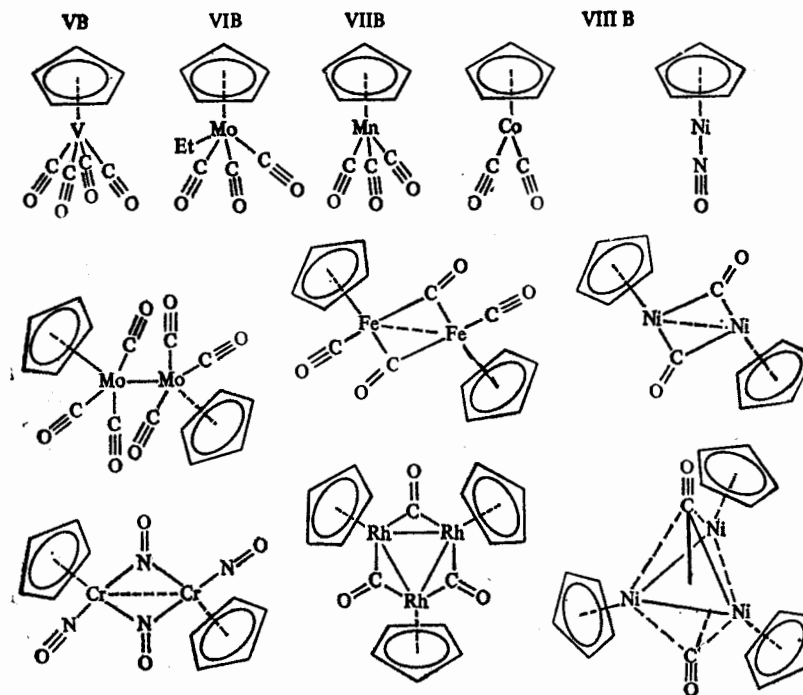


Рис. 13.18. Строение комплексов, содержащих один лиганд  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  и лиганды CO и NO



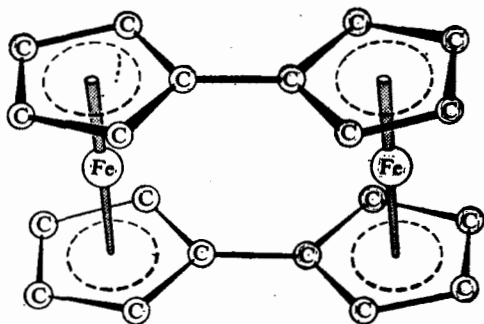


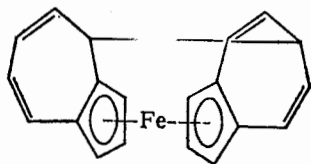
Рис. 13.19. Строение бис-(фульвален)дижелеза [63]

диенильных циклов в металлоценах, что еще раз доказывает наличие  $\pi$ -связывания металл—лиганд, поскольку циклопентадиен имеет симметрию  $C_{2v}$ .

Представляет интерес рассмотрение полициклических производных ферроцена.

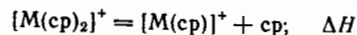
Приведем два примера. Известен комплекс бис(фульвален)дижелезо  $[Fe_2(C_{10}H_8)_2]$ . Его строение, определенное рентгенографически, представляет собой два ферроценовых фрагмента, связанных одинарными связями С—С (рис. 13.19). Такая стабилизация органических молекул необычна. Формально фульвален ведет себя как бирадикал, стабилизированный в комплексе образованием двух ароматических  $\pi$ -систем в каждом лиганде.

Второй пример — молекула бис(азулен)железо. Азулен — изомер нафталина с циклопентадиеновым циклом, спаренным с циклогептатриеновым циклом. Полагали, что комплекс должен быть образован за счет связей железо—диен или железо—триен. Однако, когда строение было изучено рентгенографически, оказалось, что комплекс является замещенным ферроценом, использующим для связей металл—лиганд пятичленные циклы азулена со связыванием между собой семичленных циклов [56]:



Как и в случае фульваленового комплекса, устойчивость достигается за счет образования связи углерод—углерод. Данный комплекс удовлетворяет правилу Сиджвика.

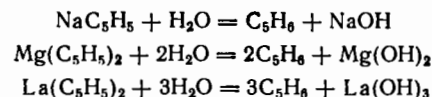
Металлоцены  $[M(cp)_2]$ , где  $M = Cr, Fe$  или  $Co$ , считаются соединениями с сильным ковалентным связыванием металл—цикл. Хотя не все металлоцены устойчивы к окислению, они все прочно удерживают лиганды; например, энтальпия реакции термической диссоциации



определенная масс-спектрометрически, равна 310 (для  $M = Mg$ ), 515 (V), 633 (Cr), 364 (Mn), 641 (Fe), 754 (Co) и 524 кДж/моль

(Ni) [64]. Конечно, связи металл—цикл несколько поляризованы, однако эти соединения не реагируют с водой подобно полярным металлорганическим соединениям, например, реактиву Гриньяра.

В то же время известны некоторые металлоцены, которые содержат очень активные ионы  $C_5H_5^-$ :



Такие соединения считаются солеподобными (ионные кристаллы) и обычно называются циклопентадиенидами металлов, а не комплексами, хотя деление это до некоторой степени произвольное. Так, хотя циклопентадиениды лантаноидов обычно относят к ионным, в них определенно присутствует ковалентная составляющая.

Сэндвичевая структура является самой устойчивой не только для ковалентных комплексов, использующих  $d$ -орбитали, но и для ионных кристаллов — для катиона и двух отрицательно заряженных циклов. Интересно и необычно строение комплекса бериллия. Предложены два возможных строения  $[Be(cp)_2]$ : Первое основано на интерпретации данных по дифракции электронов в газовой фазе [65] (рис. 13.20, а). Атом бериллия приближен к одному циклу, расстояние между двумя циклами (337 пм) определяется отталкиванием между ними, что вытекает из вандер-ваальсова радиуса углерода (167—170 пм). Малый по размерам ион  $Be^{2+}$  поляризует  $\pi$ -облако одного цикла, и образуются энергетически выгодные короткая ковалентная связь и длинная ионная связь. Второе возможное строение, по рентгеноструктурным данным, для твердого бериллоцена — смешанный сэндвич, содержащий  $\sigma$ -связь металла с одним циклом и  $\pi$ -связь с другим [66] (рис. 13.20, б).

Манганоцен  $[Mn(cp)_2]$  считают в большой степени ионным. При комнатной температуре он состоит из бесконечной цепи

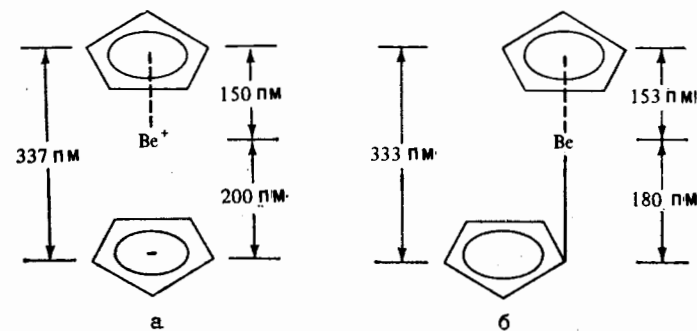
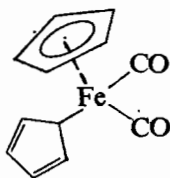


Рис. 13.20. Предполагаемое строение  $[Be(cp)_2]$

фрагментов  $Mn-C_5H_5$ , связанных мостиковыми лигандами  $C_5H_5^-$  [67]. При нагревании до  $159^\circ C$  цвет соединения изменяется из коричневого в оранжевый и соединение становится изоморфным ферроцену. Большая степень ионности связи в манганоцене постулируется потому, что он легко реагирует с хлоридом железа (II) в тетрагидрофуране с образованием ферроцена, полностью гидролизуется водой, энергия его термической диссоциации (см. выше) ближе к таковой для циклопентадиенида магния, чем для металлоценов других переходных элементов, и, наконец, значение его магнитного момента, равное  $5,86 \mu_B$ , соответствует пяти неспаренным электронам иона  $Mn^{2+} (d^5)$ . Разумеется, связь не чисто ионная, но приведенные факты свидетельствуют об отсутствии сильной ковалентной связи в этом металлоцене.

Циклопентадиенильные лиганды могут вести себя и как одноэлектронные доноры,  $\sigma$ -связанные с центральным атомом, например, в соединениях — линейном  $Hg(cp)_2$  и тетраэдрическом  $Sn(cp)_4$ . Выше упоминалось соединение  $[Fe(CO)_2(cp)_2]$ , в котором для выполнения правила Сиджвика один лиганд  $C_5H_5^-$  должен образовать  $\sigma$ -связь, а другой —  $\pi$ -связь с атомом железа:



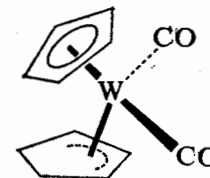
Это действительно так и подтверждено экспериментально.

### 13.5. КОМПЛЕКСЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЦИКЛОПОЛИЕНАМИ

Как указано выше, циклопентадиенил в соединениях с металлами может образовывать как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи с центральным атомом. В  $\sigma$ -соединениях, таких, как  $Hg(cp)_2$ , атом металла соединен с одним атомом углерода иона  $C_5H_5^-$ , а в  $\pi$ -комплексах, таких, как  $[Fe(cp)_2]$ , — с пятью атомами углерода иона  $C_5H_5^-$ . Другие циклополиены также могут быть связаны с атомом металла разным числом атомов углерода (одним, двумя, ... или всеми). Для уточнения информации о связях в таких соединениях Коттон предложил указывать в формулах и названиях число участвующих в связи атомов углерода лиганда [68]. Для этого используется обозначение  $\eta^n$  (в формулах) и приставка полигапто- (в названиях)\*, например,  $[Hg(cp)_2]$  относится к моногапто ( $\eta^1$ )-комплексам, а  $[Fe(cp)_2]$  — к пентагапто ( $\eta^5$ )-комплексам. Соединение бис-

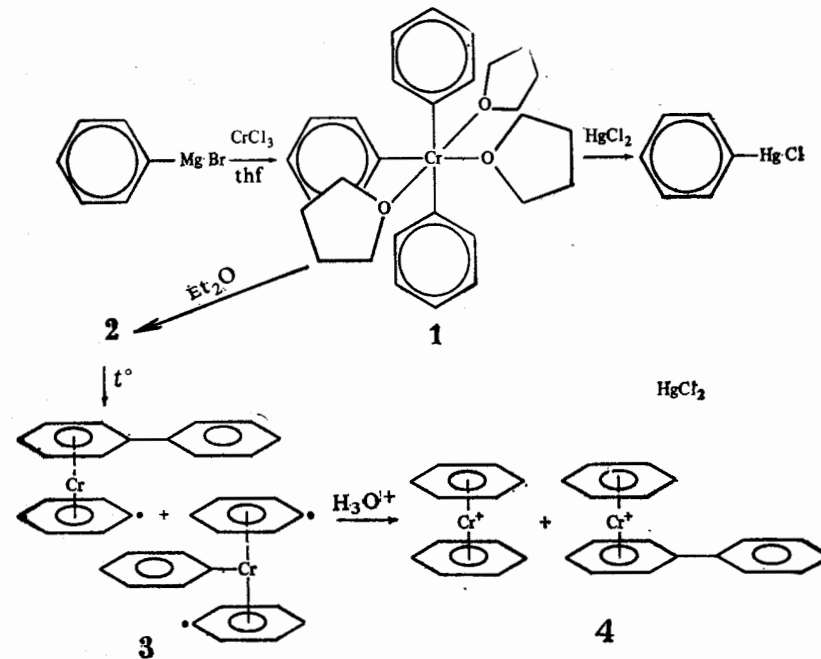
\* Гапто- от греч. присоединять ( $\eta\alpha\lambda\tau\epsilon\iota\nu$ ).

(циклопентадиенил)дикарбонилвольфрам  $[W(CO)_2(cp)_2]$  имеет строение



В соответствии с ним формула и название следующие:  $[W(CO)_2(\eta^5-cp)(\eta^3-cp)]$  — (тригаптоциклопентадиенил) (пентагаптоциклопентадиенил)дикарбонилвольфрам.

Бензол и замещенные бензола могут выступать как шестиэлектронные доноры, например, в дибензолхроме  $[Cr(C_6H_6)_2]$ , синтезированном в начале XX века, но охарактеризованном только в 1954 г. Схема получения дибензолхрома следующая. Вначале при взаимодействии реактива Гриньяра с  $CrCl_3$  образуются катионные комплексы хрома:



При  $-20^\circ C$  в качестве первого промежуточного продукта образуются темно-красные кристаллы соединения 1, содержащего  $\sigma$ -связанные лиганды  $C_6H_5^-$  и thf. Наличие  $\sigma$ -связей  $Cr-C_6H_5$  в 1 подтверждается его реакцией с  $HgCl_2$ . После добавления диэтилового эфира образуется промежуточный

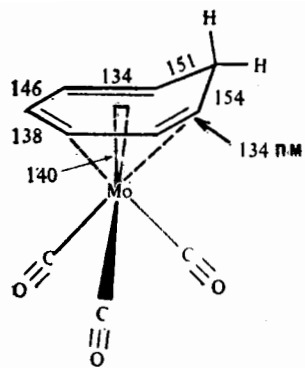
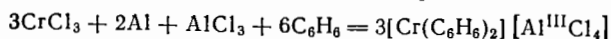


Рис. 13.21. Строение трикарбонил(циклогептатриен)молибдена

продукт 2 предполагаемого состава  $\text{CrPh}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Он представляет собой парамагнитный черный порошок, неустойчивый к нагреванию; из него в растворе образуются новые промежуточные продукты с предполагаемым составом 3. Кислотный гидролиз приводит к катионным  $\pi$ -комплексам хрома с лигандами  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{Ph}-\text{Ph}$  (4). Последние уже не реагируют с  $\text{HgCl}_2$  и, следовательно, не содержат  $\sigma$ -связанных лигандов  $\text{Ph}^-$  (в отличие от 1). Затем из реакционной смеси добавлением восстановителя  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  выделяют нейтральный  $\pi$ -комплекс хрома — дибензолхром  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ .

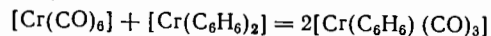
Промежуточный комплекс  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  в настоящее время чаще получают по реакции Фриделя — Крафта:

Промежуточный комплекс  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  в настоящее время чаще получают по реакции Фриделя — Крафта:

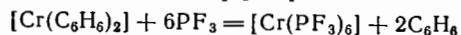


а затем восстанавливают до  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ . В молекуле дибензолхрома ароматические кольца параллельны.

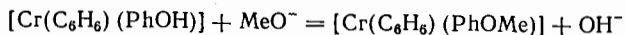
Можно приготовить соединение только с одним бензольным кольцом:



Бензольные лиганды могут быть заменены на более активные, например, на молекулы трифторфосфина:



Ареновые комплексы проявляют ароматичность и вступают в реакции, характерные для таких соединений, однако они менее активны, чем бензол. Это объясняется низкой электронной плотностью на кольцах, подвергающихся нуклеофильной атаке:



Возможно, в результате переноса электронной плотности от колец к металлу ареновые комплексы более чувствительны к окислению. Даже  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  (хотя  $\Sigma e^- = 36$ ) окисляется до катиона  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  на воздухе.

Циклогептатриен — шестиэлектронный донор, который может образовывать комплексы, подобные бензольным, но отличающиеся локализацией  $\pi$ -электронов в цикле  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Разные длины связей, характерные для свободного циклогептатриена, сохраняются и в комплексах, например, в  $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$  (рис. 13.21). Двойные связи находятся в *транс*-положениях по отношению к карбонильным лигандам, обеспечивая атому металла октаэдрическое окружение.

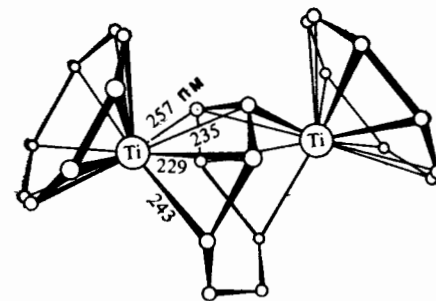
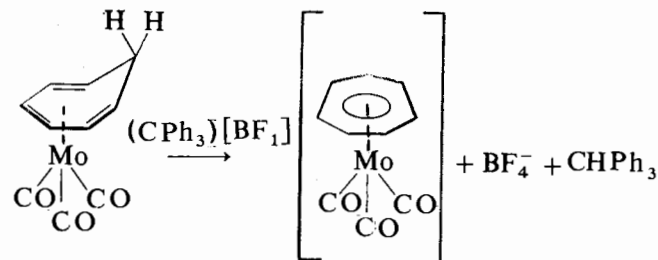
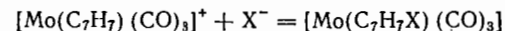


Рис. 13.22. Строение  $[\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3]$

Циклогептатриеновые комплексы окисляются (лиганд  $\text{C}_7\text{H}_8$  теряет атом H) с образованием комплексов катиона тропилия:



Тропилиевое кольцо является плоским с равными расстояниями  $\text{C}-\text{C}$ . Подобно бензолу и циклопентадиенид-иону, катион тропилия — ароматическая шестиэлектронная  $\pi$ -система. Поскольку лиганд  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  несет положительный заряд, он особенно чувствителен к нуклеофильной атаке, например ( $\text{X}^- = \text{CN}^-$  или  $\text{MeO}^-$ ):



В соответствии с правилом Хюккеля\* молекулы циклобутиена и циклотетраена не ароматичны. Молекула циклооктатетраена содержит одинарные и двойные связи  $\text{C}-\text{C}$  и является неплоской. При восстановлении образуется плоский двухзарядный анион:



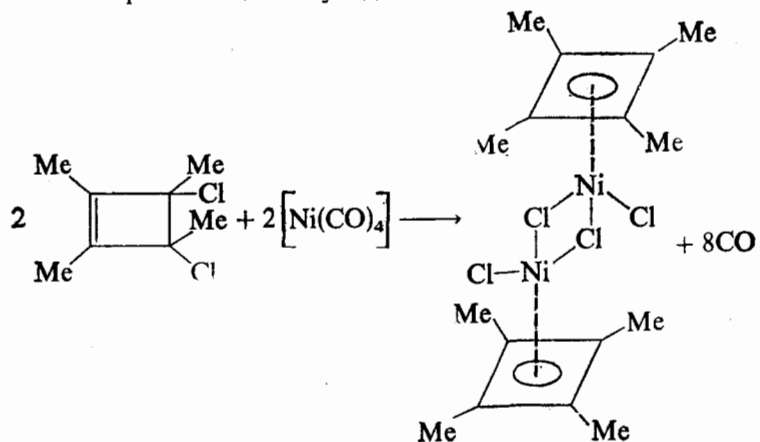
Этот анион содержит 10  $\pi$ -электронов и по правилу Хюккеля является ароматическим.

Взаимодействием бутилата титана  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  с циклооктатетраеном и триэтилалюминием получен комплекс  $[\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3]$ . Он содержит два плоских циклооктатетраеновых кольца и тре-

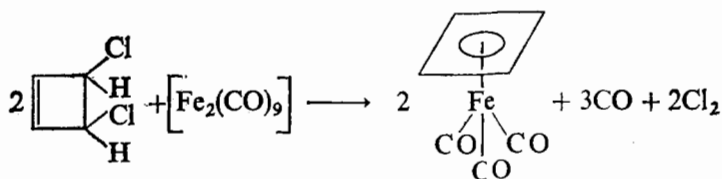
\* Правило Хюккеля: электронная конфигурация, свойственная ароматическим кольцам, отвечает  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронам, где  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Так, ароматическими будут лиганды  $\text{C}_3\text{Ph}_3^+$  ( $2\pi-e^-$ ),  $\text{C}_4\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $6\pi-e^-$ ) и  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$  ( $10\pi-e^-$ ). Иногда числа 2, 6, 10, ... называют магическими числами ароматичности. — Прим. ред.

тье, мостиковое кольцо, ведущее себя, как шестизлектронный донор (рис. 13.22) [69]. Циклооктатетраен образует сэндвичевые соединения также с актиноидами и лантаноидами.

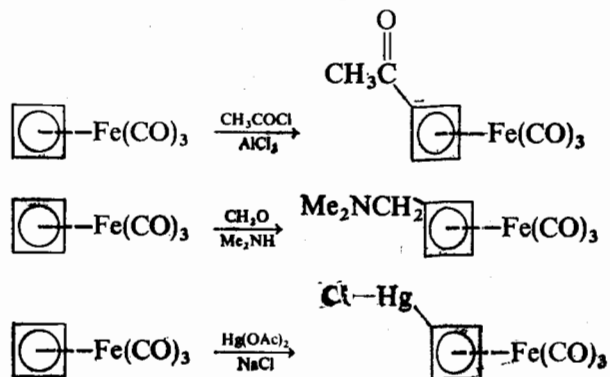
Циклобутadiен в свободном виде термодинамически неустойчив и не существует, но в виде аниона  $C_4H_4^{2-}$  (6л-электронов) и его производных известен с 1959 г. в комплексах с переходными элементами [70]. Первым был синтезирован комплекс никеля с тетраметилциклобутadiеновым кольцом:



а затем — комплекс железа с незамещенным кольцом:



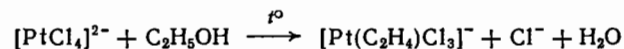
Циклобутadiеновое кольцо ведет себя, как реакционноспособная ароматическая система, и вступает в реакции Фриделя — Крафтса, Манниха и металлирования:



Примером комплекса с ароматическим лигандом  $C_3Ph_3^{2-}$  (2л-электрона) является тетраэдрический комплекс  $[Ni(py)_2 \cdot (\eta^3-C_3Ph_3)Cl]$  с весьма искаженным строением из-за больших размеров аниона  $C_3Ph_3^{2-}$  [71].

### 13.6. КОМПЛЕКСЫ С НЕАРОМАТИЧЕСКИМИ ОЛЕФИНОВЫМИ И АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Комплексы между солями металлов и олефинами известны очень давно, но понимание их строения достигнуто относительно недавно. Так, Цейзе выделил устойчивые желтые кристаллы при кипячении спиртового раствора тетрахлолоплатината(II) калия:



Катионы серебра образуют подобные олефиновые комплексы, растворимые в воде, которые можно использовать для отделения ненасыщенных углеводородов от алканов. Катализаторы полимеризации олефинов, вероятно, образуют комплексы металл — олефин, которые способствуют протеканию реакции.

Строение аниона в соли Цейзе показано на рис. 13.23. Этилен занимает одну из четырех координационных позиций в плоскоквадратном комплексе, и ось связи  $C=C$  перпендикулярна координационной плоскости. Боковую связь между молекулой этилена и центральным атомом в комплексе можно рассматривать как дативную: наблюдается частичная передача электронной плотности с заполненной  $\pi$ -МО лиганда на вакантную гибридную орбиталь атома металла\* ( $dsp^2$  для  $Pt^{2+}$ ) и одновременная частичная передача электронной плотности с вакантной  $d$ -АО металла на вакантную  $\pi^*$ -МО лиганда (рис. 13.23, б). Длина такой боковой связи зависит от природы металла и

\* Эту составляющую боковой связи металл — двойная связь олефина иногда называют  $\mu$ -(мю)-связью, чтобы отличить ее от обычной  $\sigma$ -составляющей кратной связи.

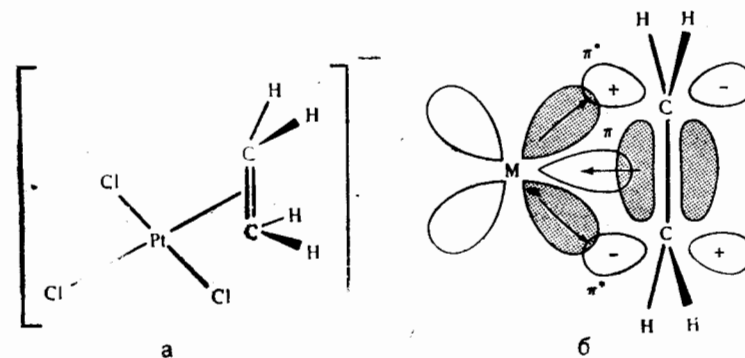
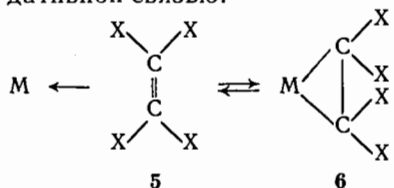


Рис. 13.23. Пространственное строение (а) и образование  $\pi$ -связи в ионе  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$  (б)

наличия заместителей в этилене. Так, в комплексе  $[Rh(C_2H_4) \cdot (C_2F_4)L]$ , где  $L = asac^-$  или  $sr^-$ , связи  $Rh-C_2H_4$  и  $Rh-C_2F_4$  имеют длину 217—219 и 201—202 пм соответственно [72]. Очевидно, что важным фактором, влияющим на длину боковой связи, является  $\pi$ -акцепторная способность лиганда (для  $C_2F_4$  она выше, чем для  $C_2H_4$ ).

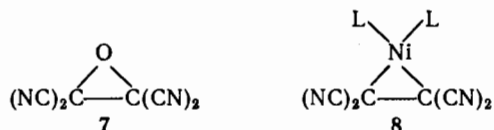
В предельном случае, когда и  $\sigma$ -составляющая дативной связи ( $C_2X_4 \rightarrow M$ ) и ее  $\pi$ -составляющая ( $C_2X_4 \leftarrow M$ ) будут иметь порядок, равный 1, связывание металл—лиганд можно изобразить канонической формой 6 с двумя  $\sigma$ -связями в отличие от формы 5 с одной дативной связью:



а реальные связи  $M-C_2X_4$  описывать как резонанс этих форм.

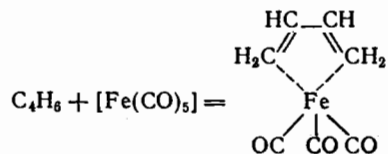
Такое рассмотрение плодотворно, поскольку позволяет проследить возрастание длины связи  $C-C$  и отклонения заместителей  $X$  в сторону, противоположную металлу, при усилении  $\pi$ -составляющей дативной связи. Оба эффекта возрастают при увеличении электроотрицательности заместителей  $X$ . В работе [73] показано, что отклонение заместителей в сторону ( $\Delta\beta$ ) линейно зависит от длины связи  $C-C$ :  $\Delta\beta = 2,09\Delta l$ , если  $\Delta\beta$  выражено в градусах, а  $\Delta l$  — в пм.

Наконец, получено интересное соединение 7 [74], которое по строению очень напоминает комплекс 8:



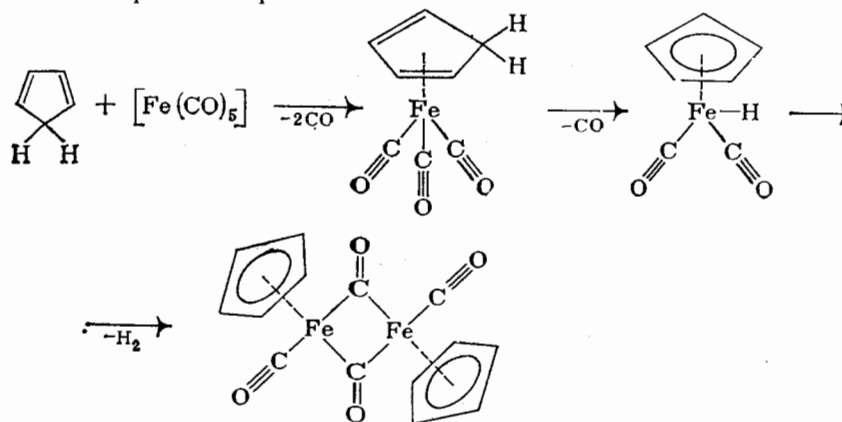
У обоих близки длины связей  $C-C$ , равные 149,7 пм для 7 и 147,6 пм для 8, и отклонения заместителей, равные  $32,2^\circ$  для 7 и  $38,4^\circ$  для 8. Однако в противоположность комплексу никеля к тетрацианоэтиленоксиду применима только каноническая форма 6. Поэтому последнюю можно использовать и как хорошее приближение для комплексных соединений.

Олефины, содержащие в молекуле более чем одну двойную связь, образуют много интересных комплексов, например комплекс с бутадиеном:

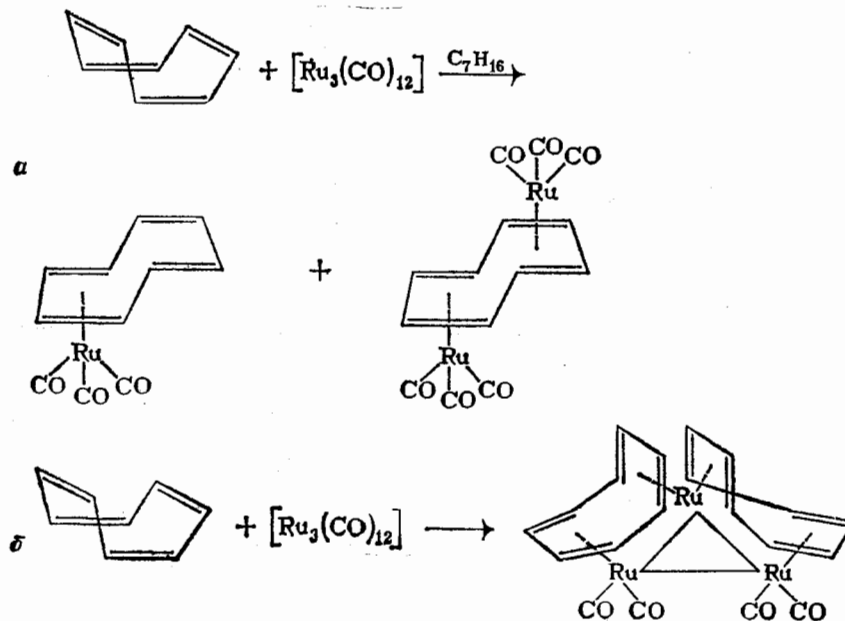


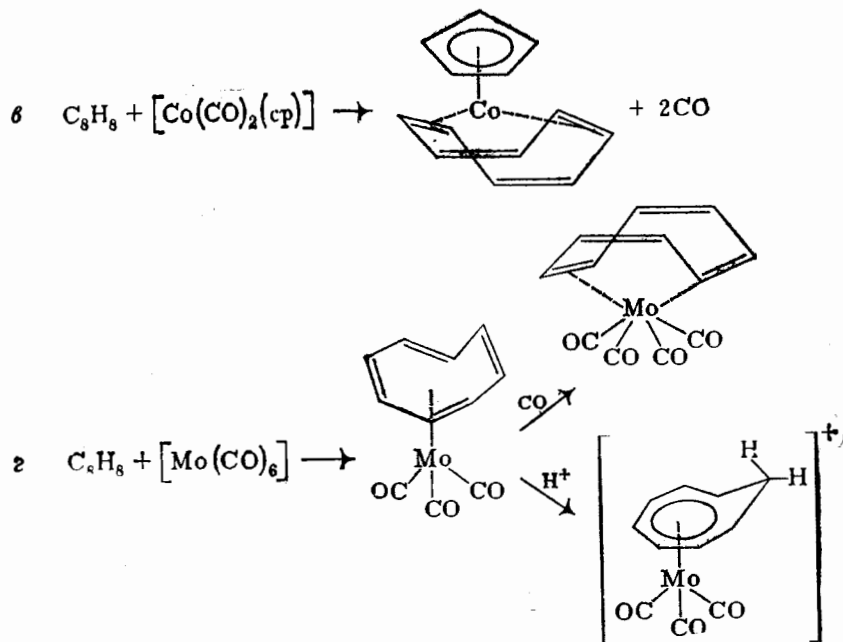
Атом железа в нем находится на одинаковом расстоянии от четырех атомов углерода лиганда  $C_4H_6$ , и плоскость последних не является параллельной плоскости трех карбонильных групп.

В разд. 13.4 уже обсуждалось, почему диеновый лиганд (четырёхэлектронный донор) имеет преимущество в присоединении к фрагменту  $Co(cp)$  по сравнению с цикlopentadiенильным лигандом (пятиэлектронный донор). Для железа наблюдается обратная картина:



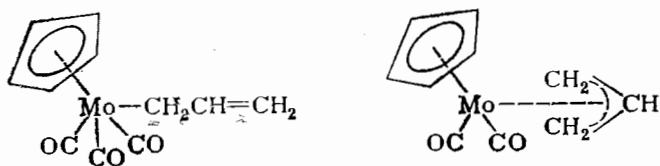
Многие полиолефины, например, циклотетраен, не используют все лигандные возможности: так, указанный лиганд часто ведет себя, как диен, или даже как два диена при формировании связей с атомами металла:





Реакция 2 особенно интересна, поскольку приводит к образованию катиона, в котором весь цикл образует связь молибден — лиганд (ср. с рис. 13.21).

Аллильная группа  $CH_2=CH-CH_2^-$  может вести себя как  $\sigma$ -лиганд (моногапто-лиганд) или как  $(\sigma+\pi)$ -лиганд (тригапто-лиганд). Например, известны следующие комплексы молибдена:



Другие металлы образуют комплексы, где аллильная группа всегда выступает как тригапто-лиганд, например:

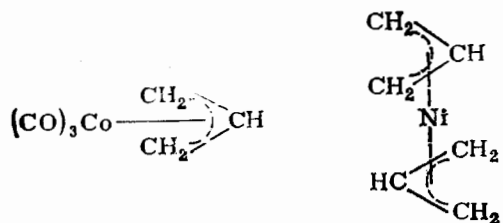
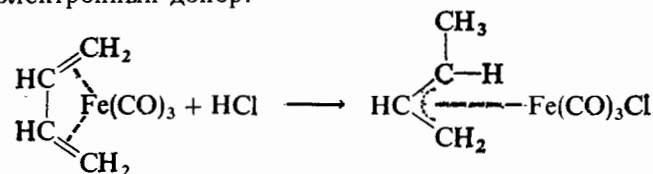


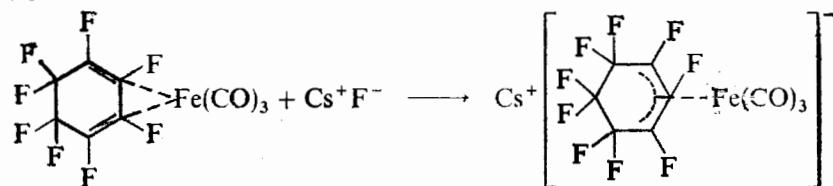
Рис. 13.24. Строение комплекса (дифенилацетилен) бис(трифенилфосфин) платина [77]

Методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии найдено, что  $\eta^1$ -аллил приобретает в комплексах эффективный отрицательный заряд [75] подобно всем алкилам. На  $\eta^3$ -аллиле электронная плотность меньше ввиду частичной передачи его  $\pi$ -электронов атому металла. На циклопентадиенильном лиганде комплекса  $[Mn(cp)(CO)_3]$  обнаружен эффективный положительный заряд [75].

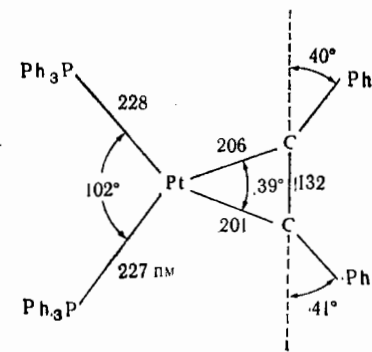
Многие системы могут вести себя как трехэлектронные доноры, хотя потенциально имеют больше  $\pi$ -электронов. Ранее уже отмечалось, что циклопентадиенильная группа в некоторых соединениях использует только три электрона. Циклогепта-триен — потенциальный семиэлектронный донор также использует только три электрона в комплексе  $[Co(C_7H_8)(CO)_3]$ . Протонированием бутадиеновых комплексов можно превратить диен в трехэлектронный донор:



Известны также некоторые другие примеры такого превращения, например, при введении дополнительного заместителя ( $F^-$ ) в диен:



Простейшие ацетиленовые комплексы сходны с этиленовыми. Так, известен комплекс, аналогичный по составу соли Цейзе, в котором молекула ацетилена занимает то же место в комплексе, что и этилен [76]. Большой интерес представляют комплексы типа  $L_2Pt(RC\equiv CR)$ , которые формально можно рассматривать как комплексы  $Pt^0$  с  $K\check{C}=3$ . Было определено строение двух комплексов этого типа: бидентатный лиганд — ацетилен лежит в плоскости  $PtL_2$ , а сам комплекс имеет плоскоквадратную геометрию (рис. 13.24).





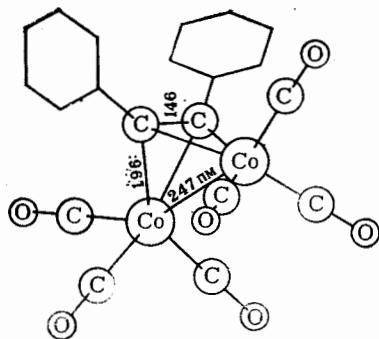


Рис. 13.25. Структура гексакарбонил(дифенилацетилен)дикообальта

Альтернативные схемы связывания характерны для ацетиленовых комплексов, подобные тем схемам, которые описаны выше для этиленовых комплексов. Для изображения связывания можно использовать либо дативную модель, либо модель с двумя  $\sigma$ -связями. При этом следует учитывать возможность образования двух  $\pi$ -составляющих.

Точное описание связывания в этих комплексах представляет собой сложную задачу, но остановимся на ряде простых примеров. Для комплексов типа  $[\text{PtL}_2(\text{RC}\equiv\text{CR})]$  общее число электронов, участвующих в связи, равно

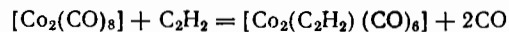
$$8d_{\text{Pt}} + 2s_{\text{Pt}} + 2(\text{RC}\equiv\text{CR}) + 4(2\text{L}) = 16$$

Эти комплексы, не удовлетворяющие правилу Сиджвика, изоэлектронны с комплексами типа  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$  и подобно им имеют плоскоквадратную форму и диамагнитны.

Комплексы типа  $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2)\text{X}_3]^-$  или  $[\text{Pt}(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{X}_3]^-$  проще всего представить содержащими ион  $\text{Pt}^{2+}$ , который получает пару электронов на  $dsp^2$ -гибридную орбиталь. Модель двух  $\sigma$ -связей объясняет тот факт, что ось связи C—C перпендикулярна к плоскости  $\text{PtX}_3$ ; в рамках этой модели для платины имеем  $\text{KЧ} = 5$  ( $3\sigma_{\text{X}} + 2\sigma_{\text{RC}=\text{CR}}$ ), и, следовательно, комплекс будет иметь форму тригональной бипирамиды. Данная модель успешно объясняет расположение оси связи C—C, отклонение заместителей в сторону от металла и удлинение связи C—C.

На рис. 13.24 длина связи C—C, равная 132 пм, почти идентична длине связи C—C в этилене, равной 134 пм. Последнее подтверждает, что платина присоединяется к ацетилену через одну его  $\pi$ -связь, снижая порядок связи в координированном ацетилене до двух.

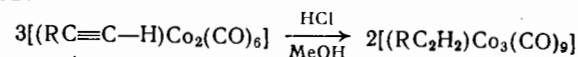
Потенциально ацетилен имеет две пары  $\pi$ -электронов, но поскольку два  $\pi$ -облака лежат в перпендикулярных плоскостях, то получить их одновременное перекрывание с орбиталями металла в одномерном комплексе невозможно. Однако найдено, что при реакции ацетилена с октакарбонилдикообальтом выделяется 2 моль монооксида углерода на 1 моль реагента:



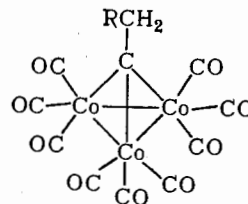
Выделение двух молей CO и учет правила Сиджвика свидетельствуют о том, что молекула ацетилена действует как четырехэлектронный донор. Это подтверждается кристаллографиче-

ским исследованием структуры дифенилацетиленового комплекса (рис. 13.25), где ацетиленовые атомы углерода имеют почти  $sp^3$ -гибридное окружение и образуют по четыре  $\sigma$ -связи. Длина одинарной связи углерод—кобальт соответствует радиусам этих элементов, а расстояние углерод—углерод—порядку связи около 1,3 [79]. Аналогичное строение имеет комплекс  $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{PF}_3)_4]$  [80].

Карбонильные комплексы кобальта с однозамещенными ацетиленами реагируют с хлороводородом, образуя третий тип комплексов:



Бромирование этого продукта показывает, что только один атом углерода ацетилена связан с кобальтом:



Такое строение подтверждается тем, что тот же комплекс образуется при взаимодействии  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  с  $\text{RCH}_2\text{CBr}_3$  и доказано рентгеноструктурным анализом [81]. Отмечают, однако, что, если углерод, связанный с кластером ( $\text{Co}_3$ ) заместить на кислород или азот, появляется значительная  $\pi$ -составляющая связи; удалось даже для углерода отметить некоторое  $\pi$ -связывание с кластером [82].

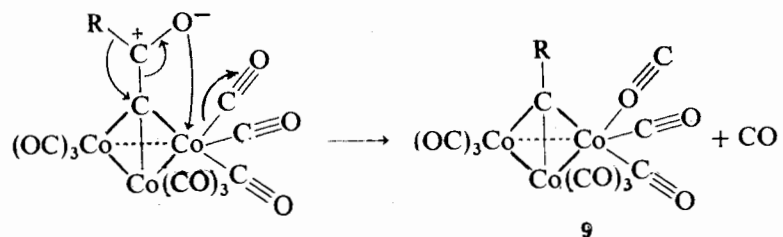
Алкилиденная группа  $\text{RCH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  изолобальна группе  $(\text{OC})_3\text{Co} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . Так, комплексы нонакарбонилалкилидентрикообальт

изоструктурны с додекакарбонилтетракообальтом, о чем свидетельствуют их скелетные тетраэдры\*. Они также изоструктурны с гипотетической молекулой тетраэдрана  $\text{C}_4\text{H}_4$ . Например, известна следующая серия соединений:  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ,  $[(\text{PhCH}_2\text{C})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ ,  $[(\text{PhCH}_2\text{C})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ,  $[(\text{PhCH}_2\text{C})_3\text{Co} \cdot (\text{CO})_3]$  и  $(\text{PhCH}_2\text{C})_4$ .

Взаимодействием  $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}_3$  с  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  получены комплексы с группой  $\text{R}(\text{O})\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ , которые имеют несколько необычные свойства; так, кетонная группа CO легко подвергается

\* Кластер ( $\text{Co}_4$ ) имеет три мостиковых лиганда CO, а кластер ( $\text{Co}_3\text{C}$ ) их не имеет.

декарбонилированию при относительно низких температурах, например, при кипячении с бензолом. Предложен следующий механизм для объяснения легкости удаления CO [83]:



Продукт 9, содержащий связь Co—OC, является промежуточным и тут же изомеризуется в комплекс со связью Co—CO.

Известны ацетиленовые комплексы, такие, как  $[Fe_3(RCCR) \cdot (CO)_9]$  и  $[Co_4(RCCR)(CO)_{10}]$ , к которым концепция локализованных связей неприменима, поскольку атомы углерода имеют более четырех соседей [84].

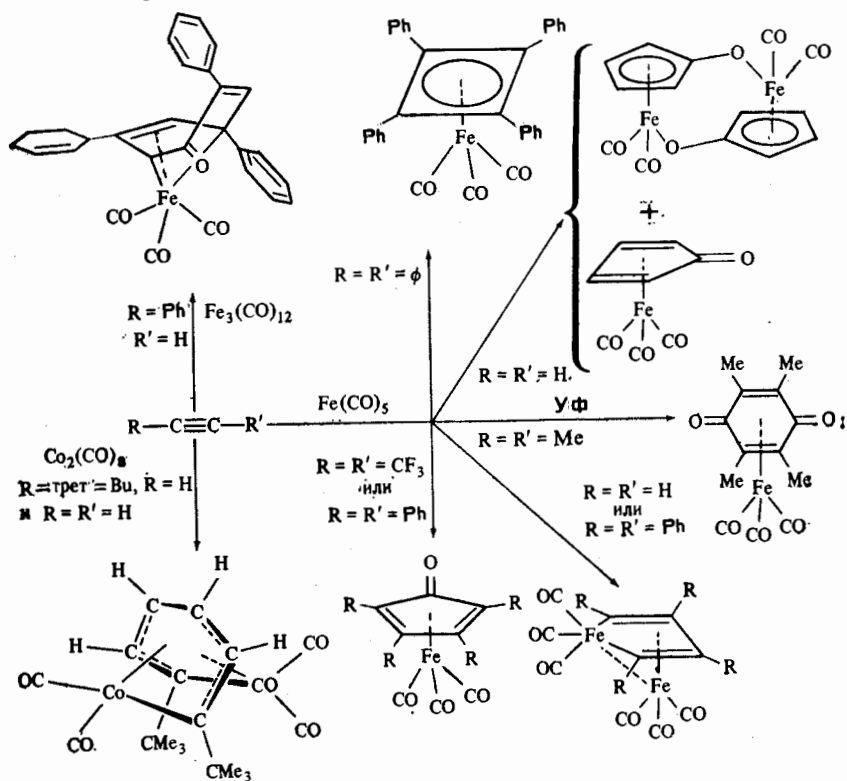
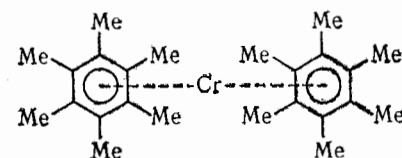


Рис. 13.26. Продукты реакций между ацетиленами и карбонилами металлов [84]

Некоторые необычные продукты реакций ацетиленов с карбонилами металлов показаны на рис. 13.26. Карбонильная группа может реагировать с образованием циклических кетонов и хинонов. Даже железо входит в кольцевые структуры с образованием железоциклопентадиеновых колец ( $FeC_4R_4$ ). Обычно считают, что такие реакции идут через образование промежуточного ацетиленового аддукта, однако лишь в одном случае удалось выделить соединение  $[(Me_3SiC \equiv CSiMe_3)Fe \cdot (CO)_4]$ , вероятно, из-за больших размеров триметилсилильного заместителя [85].

Взаимодействие с  $[Co_2(CO)_8]$  приводит к тримеризации ацетилена с образованием необычной мостиковой цепи  $C_6$ , которая ведет себя с обоими атомами кобальта, как аллильная группа. Замыкание этой цепи приводит затем к образованию замещенных бензолов:  $3C_2R_2 \rightarrow C_6R_6$ , что является примером реакций, катализируемых карбонилами металлов.

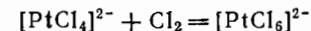
Превращение ацетилена в бензол в отсутствие катализатора наблюдается только при высоких температурах и протекает с малым выходом. При наличии катализаторов реакция идет с большой скоростью; например, при взаимодействии комплекса 1 (см. разд. 13.5) с  $C_2Me_2$  получают следующий ареновый комплекс хрома:



который достаточно устойчив и может быть выделен из реакционной смеси. Другие металлы образуют менее устойчивые ареновые комплексы и являются просто катализаторами реакций циклотримеризации, например катализаторы Циглера (алкилтитановые) и Реппе (никелевые).

### 13.7. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Считается, что наличие вакантных координационных мест — самое важное свойство гомогенного катализатора. Катализатор должен быть селективным, т. е. он должен присоединять только требуемые лиганды и не присоединять другие. Обычно монооксид углерода, соединения серы и фосфины являются каталитическими ядами\*, так как эти лиганды сильно связываются с металлами. Координационно-ненасыщенный комплекс будет устойчивым до тех пор, пока не появится подходящий для связывания лиганд, который войдет в координационную сферу катализатора. Если этому изменению КЧ сопутствует потеря электронов, например,  $d^8 \rightarrow d^6$ , реакция классифицируется как окислительное присоединение:



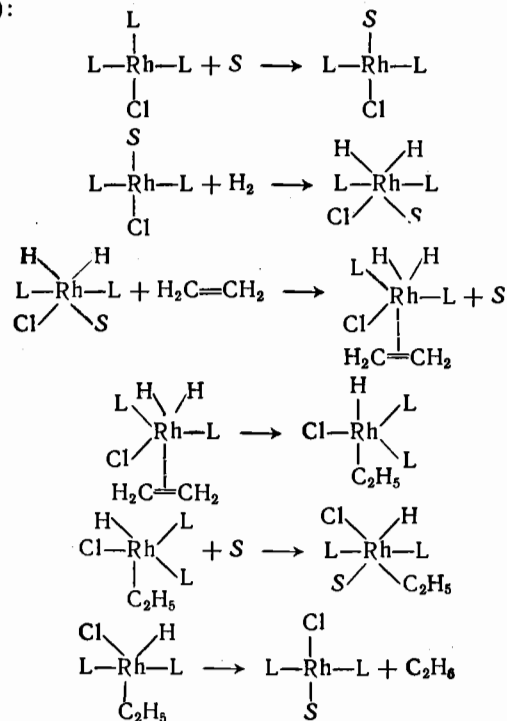
\* Отметим, что эти соединения в основном по тем же причинам являются ядами и для биологических систем.

Обратная реакция, в которой КЧ уменьшается при приеме электронов, называется восстановительным отщеплением [86—88].

**Реакции окислительного присоединения.** Подобные реакции характерны для плоскоквадратных комплексов с атомом металла, электронная конфигурация которого  $d^8$  и  $\sum e^- = 16$ . Они как координационно ненасыщенные могут присоединить еще один монодентатный лиганд (до КЧ = 5) или два лиганда (до КЧ = 6) при одновременном окислении центрального атома. В любом случае атом металла становится изoeлектронным с ближайшим благородным газом (18 электронов на валентной оболочке).

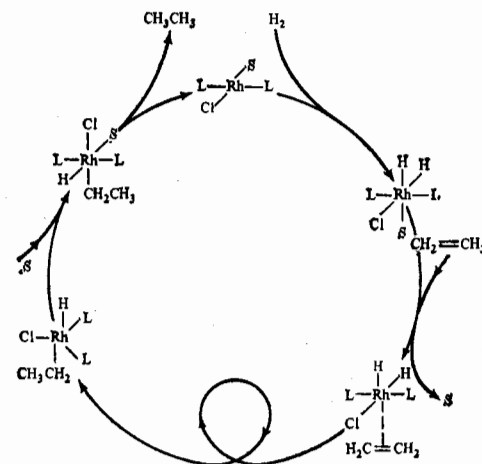
Катализатор может вступать в окислительное присоединение, координируя два разных лиганда с одновременным повышением активности последних. Так, если алкен и атом водорода станут лигандами одного и того же комплекса, то возможно протекание реакции гидрогенизации алкена в алкан. Последующее восстановительное отщепление регенерирует исходный катализатор. Например, катализатор Уилкинсона — хлоротрис (трифенилфосфин) родий (I)  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  ведет себя как катализатор гидрогенизации следующим образом [89]. В растворе один из фосфиновых лигандов диссоциирует, образуя  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ . Последний пока не выделен в чистом виде, но ион  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ , который образуется при отщеплении хлорид-иона, изучен. Этот ион совсем не похож на треугольный комплекс с КЧ = 3, а имеет Т-форму, каталитически неактивную [90]. Следовательно, если исходный  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  является катализатором, он должен предварительно потерять стерически объемную группу  $\text{PPh}_3$ . Кроме того, известно, что в соответствующем комплексе иридия связи  $\text{Ir}-\text{P}$  более прочные (ср. повышение энергии СКП для переходных элементов шестого периода по сравнению с пятым) и он каталитическими свойствами не обладает.

Молекула  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ , по-видимому, сольватируется растворителем S, присоединяет молекулу водорода (разрывая связь  $\text{H}-\text{H}$ ), затем координирует алкен (вместо S) и через образование алкильной группы приводит к алкану (где  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ):

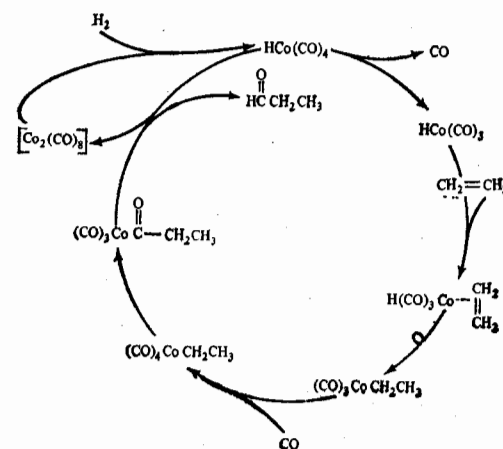


В ходе процесса предполагается миграция атома Н от металла к углероду. Такие реакции иногда называют реакциями внедрения.

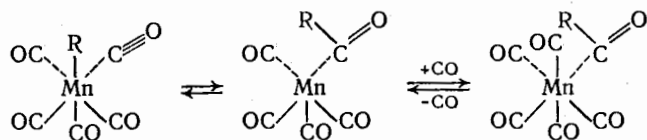
Реакции с участием катализаторов могут быть изображены в виде замкнутых каталитических *петель Толмена* [91]. Так, приведенные выше стадии реакции гидрогенизации с участием катализатора Уилкинсона можно объединить в непрерывный цикл с различными каталитическими формами, образующими основную часть петли, и с реагентами и продуктами, вступающими и покидающими петлю в соответствующих местах (малая петля внизу отвечает миграции водорода):



**Реакции внедрения.** Одним из самых важных типов реакций, катализируемых соединениями переходных элементов, являются реакции внедрения, когда группа Y внедряется в связь X-Z:  $\text{Y} + \text{X}-\text{Z} \longrightarrow \text{X}-\text{Y}-\text{Z}$ . Ниже показана каталитическая петля Толмена для такой реакции с участием октакарбонилдикообальта, катализирующего процесс гидроформилирования алкенов. Ежегодно производится ~5 млн тонн альдегидов и их производных (большая часть спиртов) с использованием карбонил металлов в качестве катализатора [92, 93]. Этот процесс включает в себя как гидрогенизацию алкена, так и внедрение молекулы монооксида углерода с образованием альдегидной функциональной группы:

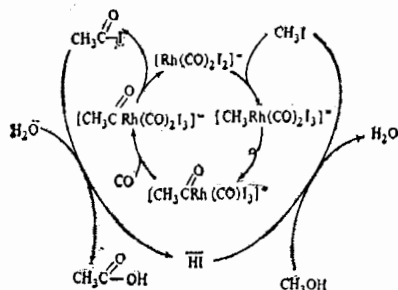


В этой схеме карбонильный лиганд внедряется между атомом кобальта и алкильной группой с образованием альдегида, а свободный дополнительно монооксид углерода занимает освободившееся координационное место:



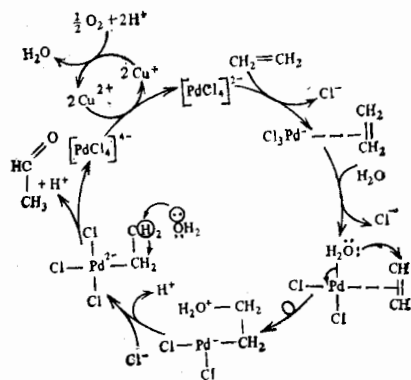
При избытке CO равновесие сдвигается вправо. Вместо CO можно использовать  $\text{PPh}_3$  и другие реагенты.

Создана установка, способная производить 1 млн. т уксусной кислоты в год из метанола и CO на родиевом катализаторе. Вероятный механизм катализа изображен ниже (начинается с  $\text{CH}_3\text{OH}$  и кончается на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) [94]:



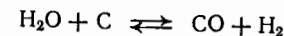
Как видно, каталитическая петля включает реакции окислительного присоединения и восстановительного отщепления, а также реакцию внедрения монооксида углерода в метанол. Степень окисления родия колеблется от +I до +III. Катализатор настолько эффективен, что реакция будет протекать при атмосферном давлении, хотя на практике давление повышают для увеличения скорости реакции.

В сегодняшней химической промышленности органических соединений самыми важными реагентами являются алкены. Одним из первых был внедрен процесс окисления алкенов в альдегиды с участием палладиевого катализатора, окисляемого медью (II), которая циклически регенерируется в присутствии кислорода воздуха:



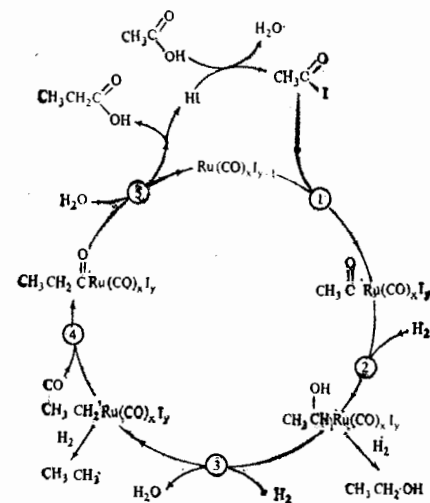
Природа промежуточных комплексов выяснена еще недостаточно,

**Каталитические реакции с синтез-газом.** Внедрение гомогенного катализа в промышленность требует применения более дешевого, но менее активного сырья. По-видимому, в органической химии скоро на смену алкенам придет синтез-газ. Под этим термином понимаются различные смеси монооксида углерода и водорода. Первым промышленно важным способом его получения было взаимодействие водяного пара с раскаленным коксом (водяной газ):

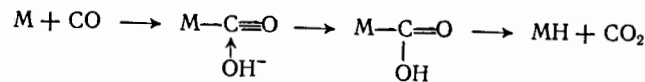


В настоящее время интерес к синтез-газу возрос в связи с разработкой способа получения его при газификации угля и вследствие меньшей себестоимости синтез-газа по сравнению с различными нефтяными фракциями.

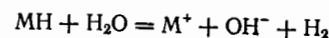
Типичным (и распространенным) промышленным процессом, в котором используется синтез-газ, является увеличение длины цепи (гомологирование) карбоновых кислот [95, 96]. Например, уксусная кислота может быть превращена в пропионовую кислоту, как показано ниже:



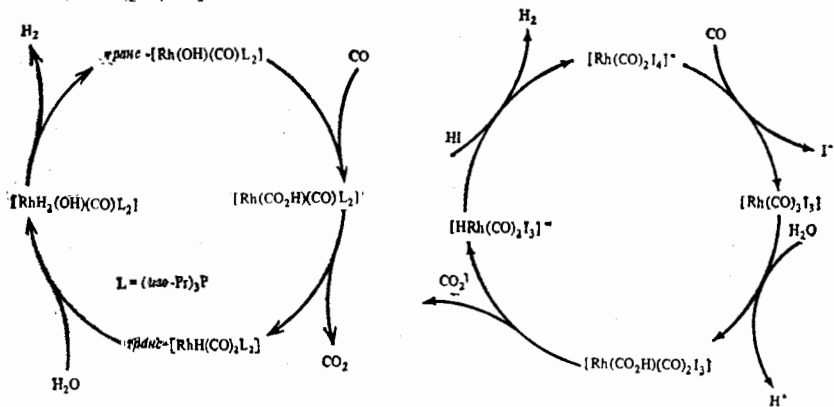
Значительный интерес представляет идущая в водяном газе параллельная реакция  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . В присутствии оксидов металлов равновесие смещается вправо и увеличивается количество водорода в смеси. Это важно, так как водород более необходим в химической промышленности, чем водяной газ. В промышленности эту реакцию обычно проводят в присутствии оксидов железа. Однако она идет и с гомогенными катализаторами. Предложить несколько механизмов, но в любом случае реакцию можно рассматривать как нуклеофильную атаку на монооксид углерода:



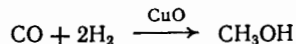
Гидрид MH реагирует с водой:



Обычно реакцию проводят в щелочной среде, но некоторые катализаторы работают в кислом растворе. Можно предложить два упрощенных каталитических цикла [97, 98]:



С подходящим катализатором (например, CuO) при соотношении  $CO : H_2 = 2 : 1$  синтез-газ может быть превращен непосредственно в метанол [99]:

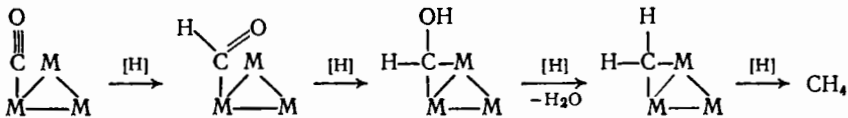


а он является источником получения синтетического бензина [100, 101]. В последнем процессе в качестве катализатора используются и цеолиты. Цеолит действует как кислотный катализатор и эффективно удаляет воду из метанола. Радикалы  $CH_2$  на цеолите образуют углеводороды. Детали механизма не ясны, а общая реакция изображается уравнением



Для катализатора подбирают цеолит с размерами пор и каналов, достаточными для образования молекул углеводородов вплоть до  $C_{10}$ . Синтезируемый бензин более чем на 90 % состоит из сильноветвленных алканов и алкенов, а также ароматических углеводородов. Эти последние улучшают качество бензина; продукт имеет октановое число 90—100.

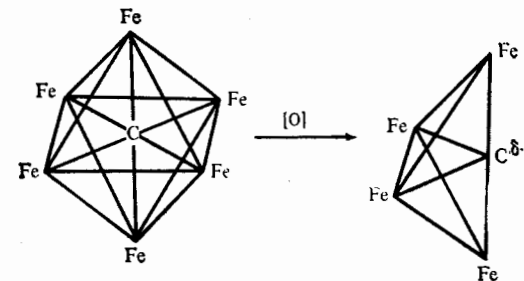
Большое значение в промышленном синтезе органических соединений имеет реакция Фишера — Тропша — получение углеводородов из синтез-газа. В зависимости от природы металлического катализатора продукты могут быть весьма разнообразными [102]. Реакцию можно рассматривать как восстановительную полимеризацию монооксида углерода, где молекулярный водород синтез-газа выступает в качестве восстановителя. Последняя стадия процесса — образование углеводорода. Некоторое представление о механизме гетерогенного катализа можно получить, считая металлическую поверхность кластером. Пример такого каталитического аналога — додекакарбонилтриосмий (см. рис. 13.2, а); из монооксида углерода через формил- и гидроксилметилпроизводные этого комплекса образуется метан [103]:



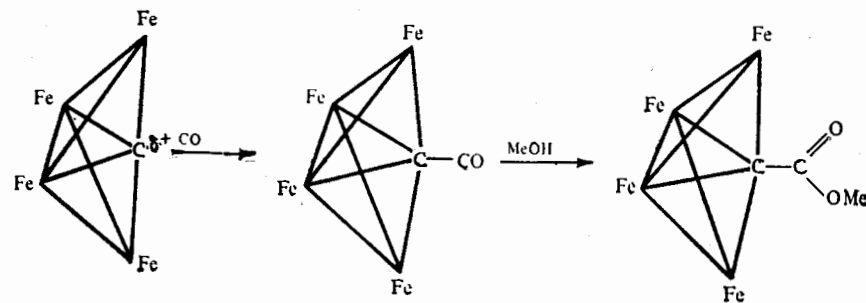
Доказательства образования гидроксикарбонильных и формильных производных как промежуточных продуктов этих реакций только косвенные. Правда, наблюдали, что гидридопорфириноктаэтилодий в реакции с монооксидом

углерода образует металлформильный комплекс, который охарактеризован рентгенографически [104]. Длины связей  $C-H$  и  $C=O$  соответствуют наблюдаемым у органических формильных соединений.

Кроме того, доказательство можно получить при изучении каталитически активных карбонилкарбидов. Предполагается, что карбиды металлов образуются как промежуточные соединения в синтезе Фишера — Тропша. Модельным соединением для этого типа реакций является кластер, образующийся из необычного карбида  $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$  с КЧ атома углерода, равным 6 (ниже показано только ядро кластера  $Fe_6C$  без мостиковых и концевых лигандов CO) [105].



Оказавшийся на поверхности кластера атом  $C^{\delta+}$  будет реагировать последовательно с монооксидом углерода и метанолом:



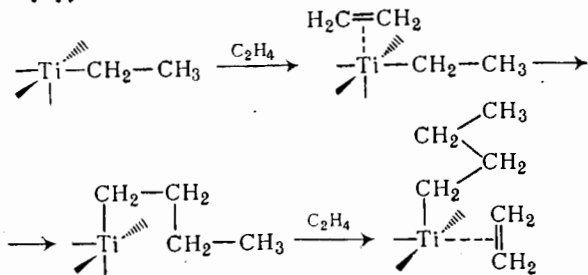
откуда при последующей гидрогенизации получают метилацетат.

Реакция Фишера — Тропша может быть модифицирована при варьировании исходных сырьевых продуктов и условий, в результате чего можно получить высшие углеводороды. В связи с удорожанием нефти очень привлекательна возможность превращения угля в синтетический газ и далее через реакцию Фишера — Тропша в углеводородное топливо. Такое производство налажено во многих странах [99].

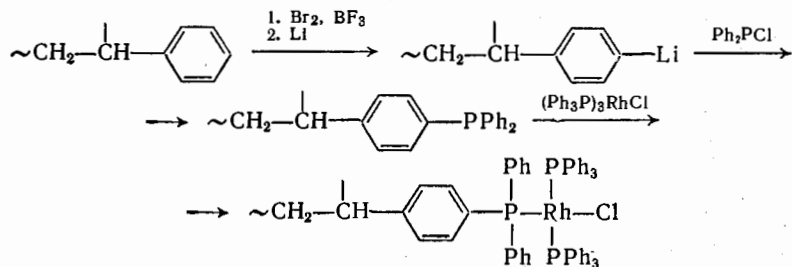
**Гомогенный и гетерогенный металлокомплексный катализ.** В гомогенном катализе реагенты и катализатор растворены в растворителе, т. е. он протекает в жидкой среде. Это дает определенные преимущества, и такой катализ наиболее распространен. Гетерогенный катализ идет на поверхности раздела фаз, как в процессе гидрогенизации алкенов на платине. В целом, этот катализ в меньшей степени относится к металлоорганической химии.

Типичный гетерогенный катализатор — катализатор Циглера — Натта получают обработкой  $TiCl_4$  триэтилалюминием, он представляет собой волокнистый, частично алкилированный материал [106]. Титан имеет незаполненную координационную сферу и действует, подобно кислоте Льюиса, присоединяя этилен в качестве дополнительного лиганда. Ход реакции получения катализатора Циглера — Натта отчасти напоминает действие катализатора Уилкин-

сона, описанного выше, за исключением того, что вместо водородного атома к этилену мигрирует этильная группа:



В последнее время исследователи стремились совместить достоинства гомогенного металлокомплексного катализатора (активность, высокая селективность) с преимуществами традиционных гетерогенных катализаторов (возможность регенерации) путем гетерогенизации комплексов переходных металлов на носителях — органополимерных и минеральных. Был создан новый тип катализаторов — гетерогенные металлокомплексные катализаторы. Ниже приведен пример гетерогенизации на полистироле катализатора Уилкинсона, который можно изобразить следующим образом [107]:



В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по синтезу, каталитической активности и механизму действия гетерогенных катализаторов [108, 109].

### 13.8. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Химики привыкли иметь дело со статическими молекулярными формами. Эта точка зрения основана на модели жесткой фиксации атомов-сфер, получаемой при изучении молекулярного строения «мгновенными» методами, такими, как рентгеноструктурный\*. Хотя важность колебаний атомов в молекулах признается давно, изучение стереохимически нежестких молекул\*\* только начинается [110, 111]. Нежесткие молекулы от-

\* Совершенно очевидно, что рентгенографически определяется не мгновенное строение. Термин «мгновенный» отражает только то, что период взаимодействия дифракционной волны с электронами молекулы бесконечно короток по сравнению с частотой движения атомов.

\*\* Это определение включает все стереохимически нежесткие молекулы, имеющие тождественные минимумы и конфигурации в этих минимумах, включая такие молекулы, как  $\text{PF}_5$  (см. разд. 6). Обычно нежесткими называют молекулы, в которых связи разрываются и образуются без всякого внешнего воздействия.

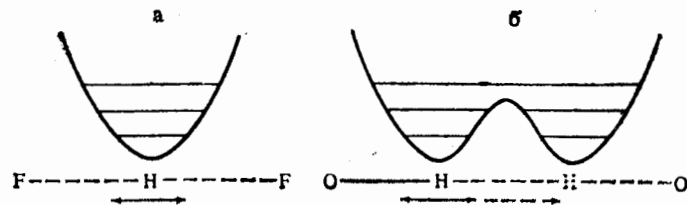


Рис. 13.27. Подвижные атомы водорода в симметричной (а) и асимметричной (б) водородной связи

личаются от остальных молекул существованием более чем одной конфигурации с минимумом энергии. Рассмотрим в качестве очень простого примера нежесткие частицы с симметричной и асимметричной водородной связью (разд. 7.3). Если в симметричном ионе  $\text{HF}_2^-$  считать фторид-ионы относительно неподвижными по сравнению с более легким водородным атомом, подвижность последнего можно рассматривать в первом приближении как колебание в потенциальной яме около среднего положения между фторид-ионами (рис. 13.27, а).

Асимметричные водородные связи имеют две потенциальные ямы, между которыми может колебаться водород, а иногда, при достаточном термическом возбуждении, и переходить из одной ямы в другую (рис. 13.27, б). В таких системах атом водорода может быть обнаружен (зафиксирован) «мгновенными» определениями в одной или в другой потенциальной яме. Если при тепловом воздействии возможно преодоление барьера между двумя конфигурациями, система будет стереохимически нежесткой.

Рассмотрим «мгновенность» определения молекулярного строения различными физическими методами (табл. 13.1). В дифракционных методах, как уже отмечалось, взаимодействие между молекулой и дифракционной волной длится гораздо меньше времени, чем движение внутри молекул. Очевидно, этот период времени характеризует одиночный акт взаимодействия,

Таблица 13.1. Временная шкала различных методов [112, 113]

Метод	$\tau$ , с	Метод	$\tau$ , с
Дифракция электронов	$10^{-20}$	Ядерный магнитный резонанс	$10^{-1} - 10^{-9}$
Дифракция нейтронов	$10^{-18}$	Ядерный квадрупольный резонанс	$10^{-1} - 10^{-8}$
Рентгеновская дифракция	$10^{-18}$	Мёссбауэровская спектроскопия	$10^{-7}$
УФ-Спектроскопия	$10^{-15}$	троскопия	$10^{-8}$
Видимая спектроскопия	$10^{-14}$	Молекулярные пучки	$10^{-8}$
ИК-Спектроскопия	$10^{-13}$	Кинетика заторможенной струи	$10^{-2} - 10^{-3}$
и спектроскопия комбинационного рассеяния света	$10^{-13}$	Экспериментальное разделение изомеров	$> 10^2$
Электронный парамагнитный резонанс	$10^{-4} - 10^{-8}$		



поэтому для получения информации о всех конфигурациях нужно иметь более длинный временной промежуток. Тогда экспериментально найденное строение будет средневзвешенной величиной всех имеющихся молекулярных конфигураций, что обычно соответствует термическому эллипсоиду движения. Для частицы на рис. 13.27, б, если атом водорода занимает высокие колебательные уровни, он будет казаться «размазанным» по всей амплитуде колебаний. Если он находится на низшем колебательном уровне, то «половина атома» водорода будет как бы расположена в одном минимуме, а вторая «половина» — в другом.

Спектроскопические методы в УФ-, видимой или ИК-области в целом более быстрые, чем методы, фиксирующие молекулярные колебания или молекулярные превращения, и дают средневзвешенные данные о присутствующих конформациях (см. широкие полосы поглощения в видимой области спектров комплексов переходных элементов в разд. 10.2).

Остальные спектроскопические методы более длительные, в них период взаимодействия сравним с временем жизни отдельных конфигураций. Такими методами может быть изучена только природа происходящих изменений. Чаше, чем остальные, используется ядерный магнитный резонанс, но потенциально все спектроскопические методы пригодны для изучения нежестких молекул.

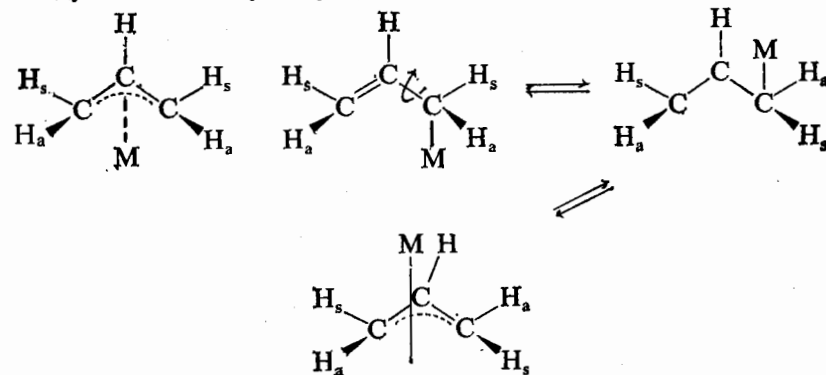
Для изучения нежестких молекул лучшим оказался метод ядерного магнитного резонанса. Имеется два предельных случая, зависящих от скорости взаимопревращения [114]. Рассмотрим молекулу, в которой может быть два варианта расположения протонов. В одном случае в спектре появятся две резонансные линии\*, отстоящие друг от друга на расстоянии  $\Delta$ , что говорит о наличии двух местоположений протонов. В другом случае, если длина изменения положения больше, чем значение  $\Delta$ , спин протона не успевает отреагировать на переход молекулы из одного состояния в другое и обратно. Поскольку фиксируется отклик протона, который находится как бы в усредненном положении, в спектре находят единственную линию с усредненной частотой.

Возвращаясь к ограничениям возможности фиксирования положения, заметим, что, если было бы возможно «заморозить» молекулу на короткое время, получился бы отчетливый спектр с индивидуальными линиями для этого мгновенного состояния. Если затем мы предоставим молекуле возможность изменять свое строение, то увидим, что появятся линии от новых состояний. Этот мысленный эксперимент невозможно реализовать в лаборатории, но можно приблизиться к нему изменением температуры, а следовательно, и скорости изменения состояния молекул. В качестве примера рассмотрим тригапто-аллиль-

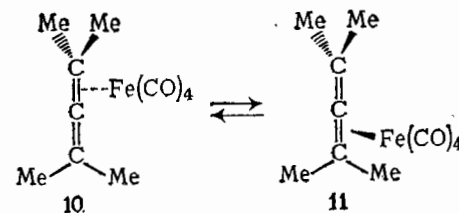
\* Эти линии могут расщепляться за счет спин-спинового взаимодействия.

ный комплекс. При низких температурах он будет давать типичный спектр протонного магнитного резонанса, изображенный на рис. 13.28, а. Два широких дублета соответствуют двум атомам водорода ( $H_s$ ) в *син-* (или *цис-*) положении по отношению к пятому атому водорода, и двум атомам ( $H_a$ ) в *анти-* (или *транс-*) положении. Молекула жесткая, поэтому каждый из трех типов атомов водорода проявляет себя отчетливо. Концевые атомы водорода дают дублеты, а пятый (средний) атом — мультиплет.

На рис. 13.28, б показан спектр того же вещества при более высокой температуре; вместо двух дублетов появляется только один. Этот спектр отвечает двум типам атомов водорода — четырем концевым и одному срединному; следовательно, положения четырех концевых атомов водорода эквивалентны вследствие быстрых взаимных превращений в молекуле (различие между  $H_s$  и  $H_a$  отсутствует):



Подобные спектры найдены и для комплекса между тетраметилалленом и карбонилем железа:



Ниже  $-60^\circ\text{C}$  в спектре ЯМР имеется три пика с отношением интенсивностей 1:1:2, соответствующие трем *цис-* атомам, трем *транс-* атомам и шести атомам водорода в плоскости, перпендикулярной связи углерод — железо (10). При повышении температуры спектр превращается в единственную резонансную линию для 12 атомов водорода с усредненным положением. Усреднение происходит, вероятно, в результате миграции фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  вокруг всей алленовой  $\pi$ -системы (наложение 10 и 11 форм).

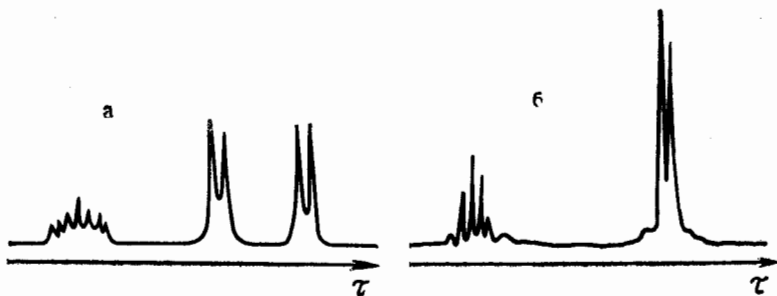


Рис. 13.28. Типичные спектры протонного магнитного резонанса тригапто-аллильного комплекса при низкой (а) и при повышенной (б) температурах [84]

Циклические системы также могут быть нежесткими. Выше упоминалось, что кольца в ферроцене свободно вращаются. Обычно в спектрах этого не наблюдается, поскольку все протоны эквивалентны и в статичной и в подвижной молекуле. Однако получено [115] соединение ферроценофан, молекула которого представляет собой связанные мостиковыми группами  $\text{CH}_2$  фрагменты  $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$  (рис. 13.29) и является нежесткой [116]. В этой молекуле две конформации переходят друг в друга быстрее, чем временная чувствительность метода ЯМР, в результате чего спектр весьма прост: отчетливый синглет от метиленовых протонов и два мультиплета от  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов колец.

Другой пример нежесткости циклопентадиенильных соединений представляет собой  $[\text{Hg}(\text{cp})_2]$ . Первая форма отвечает двухвалентному атому ртути,  $\sigma$ -связанному с двумя группами  $\text{C}_5\text{H}_5$  (моногапто-комплекс, рис. 13.30, а), вторая — иону  $\text{Hg}^{2+}$  (пентагапто-комплекс, рис. 13.30, б). Для первой формы можно ожидать существование трех типов водородного резонанса с

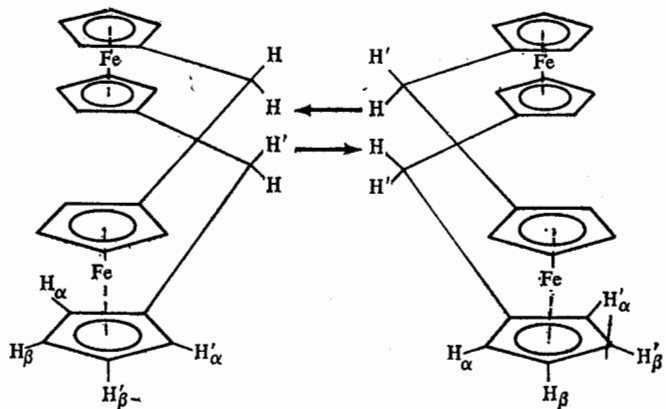
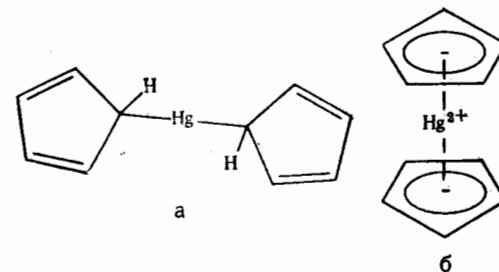


Рис. 13.29. Нежесткая молекула ферроценофана (H — экзо; H' — эндо-атомы водорода)

Рис. 13.30. Возможное строение бис(циклопентадиенил)-ртути:  
а — моногапто-комплекс; б — пентагапто-комплекс



соотношением 1:2:2, а для второй только одного типа. ПМР-Спектр соединения, охлажденного ниже  $-70^\circ\text{C}$ , состоит из единственного максимума, соответствующего эквивалентным протонам, в то время как ИК-спектр говорит о более сложном строении комплекса, чем показанная на рис. 13.30, б высокосимметричная конформация. По-видимому, связи ртуть — кольцо претерпевают постоянное перемещение [117—119]. Считают, что подобное явление наблюдается в дикарбонил(моногаптоциклопентадиенил) (пентагаптоциклопентадиенил) железе; миграция атома железа в нем происходит через серию 1,2-сдвигов [110, 111, 117].

Очень подробно изучены трикарбонилциклооктатетраеновые комплексы металлов, первым из которых был синтезирован комплекс железа. Самая ранняя интерпретация строения, основанная на эквивалентности протонов, постулирует плоскостное строение кольца. Однако рентгеноструктурное исследование твердого комплекса показало наличие 1,3-диенового аддукта (левая форма на рис. 13.31, а). Позже постулированы различные механизмы для усреднения позиций протонов в этом подвижном комплексе: а) 1,2-сдвиг, т. е. круговое вращение кольца, б) механизм типа «качели», где атом железа координирует кольцо через 1,5-двойные связи, в) проскок через кольцо (1,5-сдвиг) атома железа (рис. 13.31). Исследование этого комплекса методом ПМР не прояснило ситуации, поскольку спектр не разрешался даже ниже  $-145^\circ\text{C}$ .

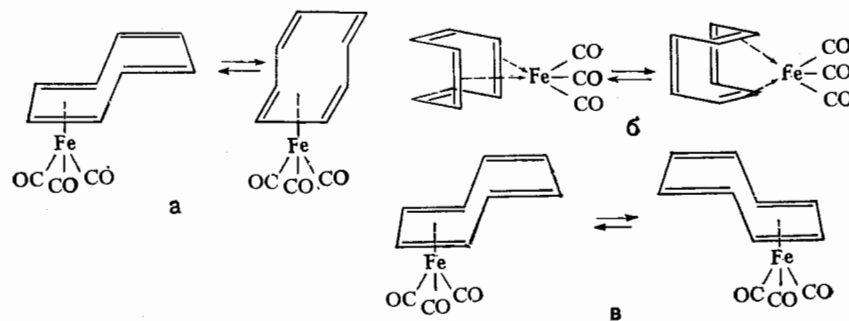


Рис. 13.31. Строение и различные механизмы подвижности комплекса трикарбонил(циклооктатетраен) железа:

а — 1,2-сдвиг; б — механизм типа «качели»; в — проскок атома железа, или 1,5-сдвиг

В работах [110, 120] получен и изучен аналогичный комплекс рутения, который перегруппировывается с меньшей скоростью, чем соединение железа. При охлаждении образца ЯМР-спектр имел разрешение, подтверждавшее механизм 1,2-сдвига для рутениевого комплекса. Возможно, что и в комплексе железа подвижность обусловлена в основном именно этим механизмом.

### Контрольные вопросы

13.1. По правилу Сиджвика предскажите состав нейтральных комплексов хрома с лигандами: а) CO, б) NO, в) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

13.2. Предскажите строение комплексов:



13.3. Представьте (в виде схемы) возможные способы получения следующих комплексов:

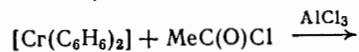


13.4. Рассмотрите образование комплекса [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>, содержащего только σ-связанные лиганды. По правилу Сиджвика установите, возможен ли другой тип связывания лигандов.

13.5. Используя рис. 13.14, определите число неспаренных электронов в частицах: а) [Ti(cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, б) [Cr(cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, в) [Cr(cp)]<sub>2</sub>.

13.6. Обработка [Mn(cp)<sub>2</sub>] монооксидом азота приводит к продукту [Mn<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(cp)<sub>3</sub>]. Полосы поглощения в ИК-спектре продукта лежат при 1497 и 1720 см<sup>-1</sup>, а в спектре ПМР имеются две широкие полосы с отношением интенсивностей 2 : 1. Предскажите строение этого продукта.

13.7. Составьте уравнение реакции



13.8. Принадлежат ли названия а) дибензолхром и б) бис(гексагаптоциклогексатриен)хром одному соединению или двум разным, и почему?

13.9. Взаимодействием [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] с литием в диэтиловом эфире получены красные кристаллы состава LiCo<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>. Этот продукт имеет три полосы поглощения для CO: 2080—2000, 1850 и 1600 см<sup>-1</sup>. Предложите возможное строение продукта и назовите его.

13.10. Выполняется ли правило Сиджвика для карбониллов [Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>] и [Co<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>]? Будут ли эти соединения устойчивыми?

13.11. Приведите примеры реакций: а) окислительного присоединения, б) восстановительного отщепления, в) внедрения, г) гомогенного катализа.

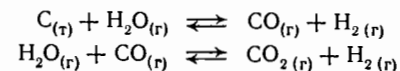
13.12. Как Вы полагаете, почему молекула PF<sub>5</sub> является стереохимически нежесткой, а молекула PF<sub>3</sub> — жесткой? Укажите возможные причины.

13.13. При обработке одного моля [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] двумя молями VF<sub>3</sub> происходит количественное присоединение VF<sub>3</sub> и одновременное полное удаление этилена. Продукт является мономером в дихлорметане. Составьте формулу и назовите продукта, а также укажите природу связей металл—лиганд в нем.

13.14. Металлические элементы в низких степенях окисления обычно являются восстановителями. Приведите пример металла, который чаще действует как окислитель.

13.15. Обсудите строение комплексов никеля на рис. 13.18 с позиций изолобальных фрагментов.

13.16. Рассчитайте значения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия реакций



Обсудите физические условия их проведения при получении синтез-газа.

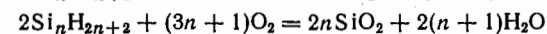
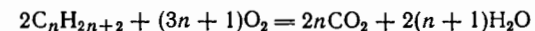
## 14. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЦЕПИ, ЦИКЛЫ, КЛЕТКИ И КЛАСТЕРЫ

Между неорганической и органической химией не существует абсолютно четкой границы, и наиболее она размыта для соединений неметаллов. Некоторые из них, например галогениды (PCl<sub>5</sub>) и кислородсодержащие соединения (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>), являются типично неорганическими, а другие, содержащие органические заместители (PPh<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), часто называют органическими соединениями, поскольку некоторые неметаллы по ряду свойств проявляют сходство с углеродом. В этом разделе будет обсуждена химия неметаллов с точки зрения их склонности (подобно углероду) образовывать каркасные цепи, циклы и клетки.

Металлы проявляют значительно меньшую склонность образовывать соединения такого типа, а если и образуют, то длина цепей и размеры циклов для них весьма ограничены. Соединения, содержащие связи металл—металл, называют кластерами; они будут обсуждены последними.

### 14.1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

**Катенация и катенасоединения.** Свойство углерода, которое обуславливает многообразие органических соединений — это способность образовывать протяженные цепи (катенация). Это явление не столь характерно для остальных элементов Периодической системы, хотя аналоги углерода и некоторые другие элементы также образуют цепные соединения. Так, несмотря на отсутствие термодинамических препятствий для образования длинноцепных силанов Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, их синтез и описание оказались трудной задачей, поскольку эти соединения отличались от алканов высокой реакционной способностью [1]. Реакции



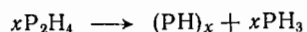
кажутся сходными, и действительно, обе они термодинамически выгодны. Однако энергия активации алканов значительно выше, что делает их кинетически инертными\*. Несмотря на

\* Качественное представление о различии энергий активации можно получить из следующего: алканы загораются только при нагревании, а силаны самовоспламеняются на воздухе.

сложности синтеза и трудности выделения, удалось охарактеризовать полисиланы с  $n = 1 - 8$ , включая соединения как с прямой, так и с разветвленной цепью. Фтор- и хлорпроизводные силанов известны вплоть до  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  (который перегоняется при пониженном давлении и  $215 - 220^\circ\text{C}$  без разложения). Помимо силы связи  $\text{Si}-\text{Si}$  на устойчивость влияют и другие факторы, например, размеры заместителей; более устойчивыми производными будут силаны с крупными заместителями [2]. Так,  $\text{Si}_2\text{Vg}_6$  перегоняется без разложения при  $265^\circ\text{C}$ , тогда как  $\text{C}_2\text{Vg}_6$  разлагается до  $\text{C}_2\text{Vg}_4$  и  $\text{Vg}_2$  при  $200^\circ\text{C}$ . Доказательством присущей связи кремний—кремний устойчивости является существование большого числа метилпроизводных циклосиланов.

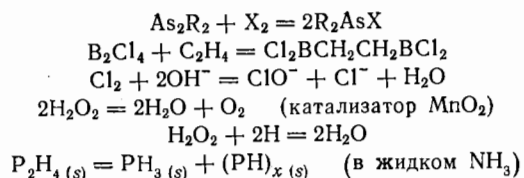
Химия германов сходна с химией силанов, но длина цепи в полигерманах уменьшается, а более тяжелые аналоги углерода почти не способны к катенации. Дистаннан  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  известен, но весьма неустойчив, моноплюмбан  $\text{PbH}_4$  крайне неустойчив; связи  $\text{Pb}-\text{Pb}$  обнаружены в соединении  $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ .

Некоторые другие неметаллы — азот, фосфор и сера образуют цепные соединения с небольшим числом атомов. Для серы известен ряд полисульфанов ( $\text{H}_2\text{S}_n$ , но цепи с  $n > 6$  охарактеризованы недостаточно). Дифосфан  $\text{P}_2\text{H}_4$  известен и изучен давно, но лишь недавно подтверждено получение трифосфана  $\text{PH}_2\text{P}(\text{PH})_2$  и тетрафосфана  $\text{PH}_2(\text{PH})_2\text{PH}_2$  [3]. Олигофосфаны легко полимеризуются с образованием твердых веществ желтого цвета, содержащих в основном полифосфановые цепи [4]:

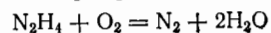


Кислород не образует цепей длиннее трех атомов; известно лишь несколько соединений с цепочкой из трех кислородов, например,  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  [5]. У серы и селена существуют аллотропные формы, построенные из спиральных цепей. Полагают, что красный фосфор содержит длинные цепи, но точное строение его неизвестно. Для галогенов обнаружено образование устойчивых цепей в полигалогенид-ионах, причем наиболее изученным является триодид(1—)-ион  $\text{I}_3^-$ .

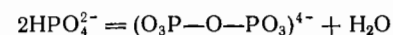
Большое число неметаллов образует молекулы со связью  $\text{X}-\text{X}$ :  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{I}_4$ ,  $\text{As}_2\text{R}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др. В целом они относительно устойчивы; разрыв связи  $\text{X}-\text{X}$  наблюдается либо в жестких условиях, либо в присутствии катализаторов:



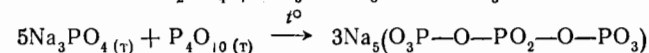
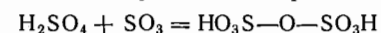
и лишь ввиду склонности азота образовывать устойчивое соединение  $\text{N}_2$  не происходит разрыва связи  $\text{N}-\text{N}$ :



**Гетерокатеносоединения.** Явление гетерокатенации — образование цепей из чередующихся атомов двух или более разных элементов — весьма широко распространено. Самые простые гетероцепи возникают при термической дегидратации оксокислот или анионов их солей, например, образование дифосфат-иона из гидроортофосфат-ионов:



Есть и другие способы получения гетероцепных соединений:



Конденсированные полифосфаты производят в промышленных масштабах и используют в качестве компонента детергентов. Их функция — поддержание pH водного раствора и связывание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  для устранения жесткости воды\*.

Кремний образует большое число соединений, содержащих гетероцепные анионы; из них построены различные минералы (три четверти земной коры состоит из кремния и кислорода). Одиночные ортосиликат-ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  (рис. 14.1, а) не часто встречаются в минералах, хотя присутствуют в оливине  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$  — важной составной части базальтовой горной породы. Другие минералы, содержащие островные ортосиликат-ионы, — это фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и циркон  $\text{ZrSiO}_4$ \*\*.

Большой класс островных ортосиликатов — гранаты — имеет общую формулу  $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$  (где  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Минералы, содержащие дисиликат-ион  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (рис. 14.1, б), не часто встречаются в природе, к ним относятся тортвейтит  $(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , гемиморфит  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; минералы везувиан и эпидот (со сложным составом) содержат наряду с  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  и ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

Следующие в порядке возрастания сложности состава анионы — это так называемые островные циклические поликис(метасиликат)-ионы  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ , существующие в бенитоите  $(\text{BaTi}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_9$ , катапите  $(\text{Na}_2\text{Zr})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , диоптазе  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и берилле  $(\text{Be}_3\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$ .

Непрерывные цепи  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  найдены в группе минералов, называемых пироксенами. В них цепи атомов кремния включают два из тетраэдрически координированных четырех атомов кислорода (рис. 14.1, в). Примеры пироксенов — это энстатит  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , диопсид  $(\text{CaMg})\text{Si}_2\text{O}_6$  и сподумен  $(\text{LiAl})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

\* Полиметафосфаты  $\text{M}_n(\text{PO}_3)_n$  с высокой молярной массой, известные как соли Грэма, Мадрелла и Курроля, также используются в качестве умягчителей воды [6].

\*\* Эти минералы содержат отдельные силикат-ионы со значительным ковалентным характером связи металл — силикат.

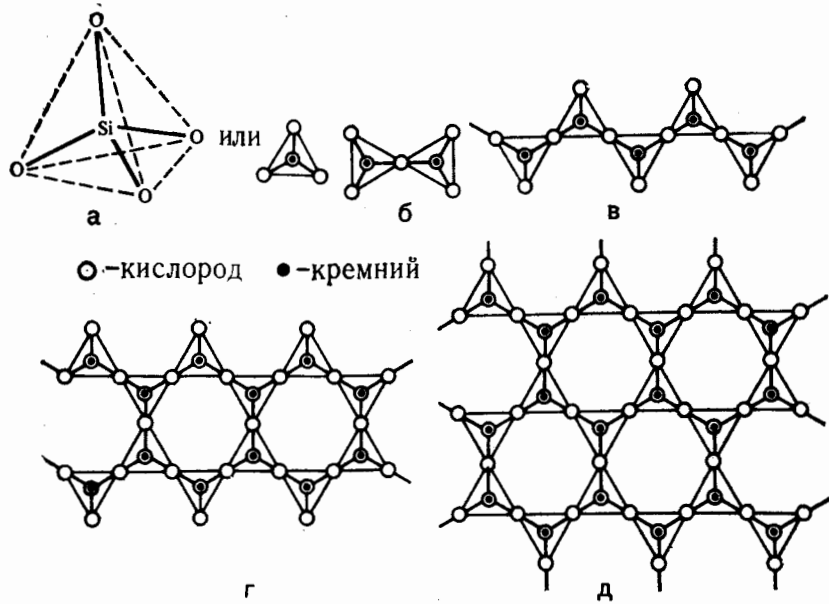


Рис. 14.1. Строение различных силикат-ионов:

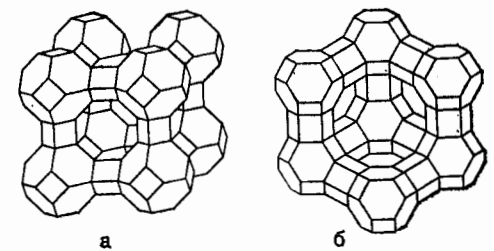
а—тетраэдрический ортосиликат-ион  $\text{SiO}_4^{4-}$ ; б—дисиликат-ион  $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$  (два тетраэдра с общей вершиной); в—фрагмент простой цепи полиметасиликат-иона  $(\text{SiO}_3)^{2n-}$ ; г—фрагмент ленточного поликис(тетраметасиликат)-иона  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ ; д—фрагмент листового поликис(диметасиликат)-иона  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$

Если половина атомов кремния в цепи связана еще и с тремя атомами кислорода, образуется ленточная (двойная) цепь. Такое строение имеют амфиболы (рис. 14.1, г). Они содержат повторяющиеся группы  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ , ионы металлов и обычно еще гидроксид-ионы, галогенид-ионы и др.; например, минерал тремолит имеет состав  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$ .

Дальнейшее связывание с включением в цепи трех атомов кислорода каждого атома кремния приводит к листовым анионам  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$  (рис. 14.1, д). Многие важные минералы имеют такое строение, например, каолинит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и тальк  $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ , а также минералы группы слюд, такие, как биотит  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  и мусковит  $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2 \cdot (\text{OH}, \text{F})_4$ . Слюды служат примером распространенного для силикатных минералов явления — замещения одного или более атомов кремния на атомы алюминия. До тех пор, пока сохраняется электронейтральность соответствующего окружения по числу и (или) заряду катионов, структура таких минералов остается устойчивой. При полном связывании атомов кислорода в цепи тетраэдрических групп  $[\text{SiO}_4]$  образуется каркас, что приводит к диоксиду кремния  $(\text{SiO}_2)_n$ .

Рис. 14.2. Типичные цеолиты, образованные содалитовыми блоками (срезанными октаэдрами):

а—синтетический цеолит типа А состава  $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  (ширина канала 420 пм); б—фожазит  $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{12}\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$  (ширина канала 740 пм)



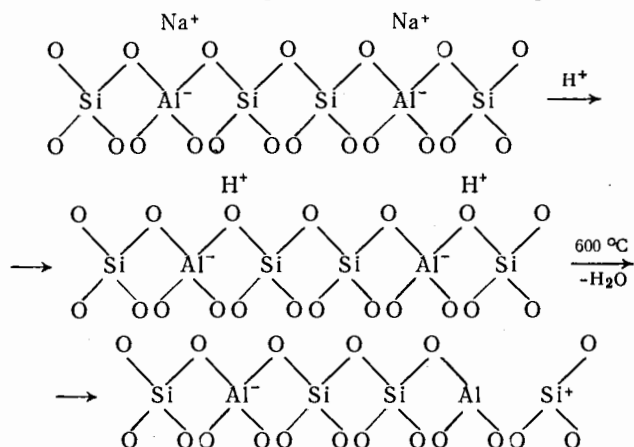
Диоксид кремния может существовать в таких различных формах, как кварц (термодинамически устойчив при комнатной температуре), тридимит и кристобалит (более плотные модификации, образующиеся при высоком давлении) и другие\*. Все они содержат полностью связанные тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , но взаимное расположение этих тетраэдров различное. Наконец, аморфный диоксид кремния существует и в виде кварцевого стекла с беспорядочным расположением тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  (дальний порядок в структуре отсутствует). Когда атомы алюминия замещают некоторые из атомов кремния, решетка становится анионной, а отрицательный заряд должен компенсироваться включением в состав противоионов (катионов).

Большое значение имеют три группы минералов с каркасной алюмосиликатной решеткой из трехмерной сетки тетраэдров  $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ : полевые шпаты, цеолиты и ультрамарины. Полевые шпаты  $\text{M}(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$  — наиболее важные породообразующие минералы, составляющие 50 % объема земной коры в виде гранитов и др. Те из них, где М — большеразмерный ион, вроде  $\text{K}^+$  или  $\text{Ba}^{2+}$ , кристаллизуются в моноклинной сингонии, например ортоклаз  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  и цельзиан  $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ . Триклинные полевые шпаты (плагиоклазы) содержат меньшие по размерам ионы  $\text{Na}^+$  и (или)  $\text{Ca}^{2+}$ , например альбит  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , анортит  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ . Они изоморфны, и для них известны промежуточные составы, где  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{III}$  замещают  $\text{Na}^+$  и  $\text{Si}^{IV}$ .

Цеолиты — каркасные алюмосиликаты общей формулы  $\text{M}_x\text{M}_y^{II}(\text{Al}_x+2y\text{Si}_z\text{O}_{2x+4y+2z}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Они характеризуются рыхлой структурой с широкими каналами, что позволяет им обменивать находящиеся в полостях решетки катионы металлов и молекулы воды (рис. 14.2). И натуральные, и синтетические цеолиты широко применяют в качестве катионообменников, а отдельные цеолиты — как молекулярные сита, если полностью удалить адсорбированную в их полостях воду. Различные незаряженные молекулы типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др. могут селективно адсорбироваться в полостях цеолитов. Цеолиты также могут выступать в качестве кислотных катализаторов. Они могут быть кислотами Бренстеда, если подвижные катионы (вроде  $\text{Na}^+$ ) обмениваются на ионы водорода при промывке цеолита кислотными растворами. Если цеолит нагреть, вода может покинуть

\* См. Прим. ред. в разд. 3.1.

кислотные центры Бренстеда — останутся атомы алюминия, координированные только с тремя атомами кислорода [7]:



Продукт будет реагировать, как кислота Льюиса. Эти каталитические центры многочисленны, равномерно распределены по каркасу и одинаковы по активности (в противоположность аморфным веществам), что обусловлено кристаллической структурой цеолитов. Если катионы  $\text{Na}^+$  обмениваются на такие высокозарядные катионы, как  $\text{Ce}^{3+}$ , появляются высокие градиенты электрического поля, которые могут активировать молекулы. Предложено даже рассматривать цеолиты как твердые ионизирующие растворители [8].

Третья группа каркасных алюмосиликатов — это синтетические ультрамарины — сложные алюмосиликаты кальция-натрия, встречающиеся в природе в виде сине-зеленого минерала лазурита  $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{Al}, \text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{S}, \text{SO}_4)$ . Они характеризуются открытой решеткой, интенсивной окраской и отличаются от полевых шпатов и цеолитов тем, что являются безводными, но содержат также другие анионы ( $\text{S}_n^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Синяя окраска ультрамаринов предположительно обусловлена наличием анион-радикалов  $\text{S}_3^-$ , зеленая — наличием  $\text{S}_3^-$  и  $\text{S}_2^-$ , а красная — наличием  $\text{S}_4^-$  [9]. Родственные по строению, но бесцветные минералы — содалит  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  и нозеан  $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot (\text{SO}_4)$  — также включают в группу ультрамаринов.

Во всех обсужденных выше силикатах тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  конденсируются только вершинами; случаи связывания ребром или гранью неизвестны [10]. Это происходит, возможно, потому, что при связывании ребрами или гранями атомы  $\text{Si}^{4+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  слишком сблизятся, и отталкивание между ними станет значительным, в результате чего решетка будет неустойчивой [11].

**Соединения включения (клатраты) [12].** Решетчатые соединения включения, или клатраты, в зависимости от формы поло-

стей в кристаллическом каркасе могут быть слонстыми, клеточными и каналными. В клатратах атомы, ионы или молекулы «гостя» входят в полости основного каркаса — «хозяина». Тальк и минералы группы слюд образуют слоистую решетку с ионами «гостей» между силикатными листами «хозяина» (рис. 14.3). Некоторые минералы, включая все глины, содержат также между слоями решетки молекулы воды. В отдельных из них, например вермикулите  $(\text{Ca}, \text{Mg})_{0,7}(\text{Mg}, \text{Fe}^{II}, \text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , вода быстро удаляется при нагревании, и минерал расслаивается. Обезвоженный вермикулит применяют поэтому в качестве легкого наполнителя при изготовлении бумаги, пластика и красок, а также как упаковочный материал.

Другой пример слоистых соединений включения — натриевый бета-глинозем, в котором ионы  $\text{Na}^+$  могут свободно двигаться между шпинельными слоями (см. разд. 5.3). Ионы  $\text{Na}^+$  можно заменить на почти любые однозарядные катионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ), причем электропроводность соответствующей шпинели изменяется в зависимости от размеров катионов, передвигающихся между слоями  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ , находящимися на фиксированном расстоянии друг от друга.

Простейшей слоистой структурой обладает графит. Расстояние  $\text{C}-\text{C}$  внутри слоя (141,7 пм) вдвое больше ковалентного радиуса углерода в ароматических соединениях (длина связи  $\text{C}-\text{C}$  в бензоле равна 139 пм), а расстояние  $\text{C}-\text{C}$  между слоями (335 пм) вдвое превышает ван-дер-ваальсов радиус углерода. Слои удерживаются вместе слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Многие вещества могут внедряться между

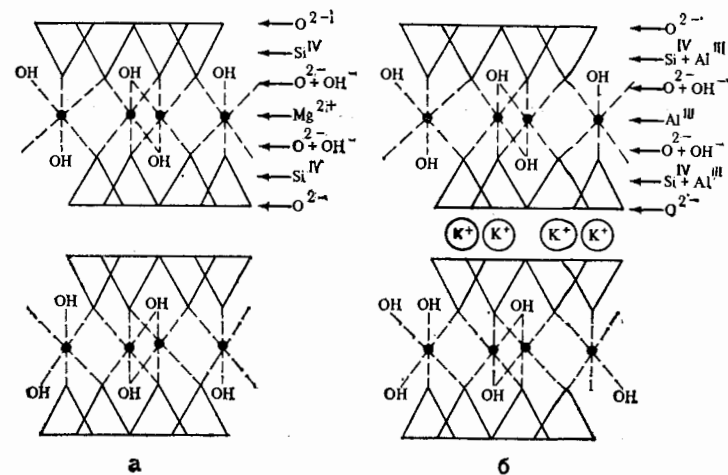


Рис. 14.3. Слоистые силикаты [13]:

а — тальк  $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ; б — минералы группы слюд на примере мусковита  $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH}, \text{F})_4$  (показано по два повторяющихся блока решетки)



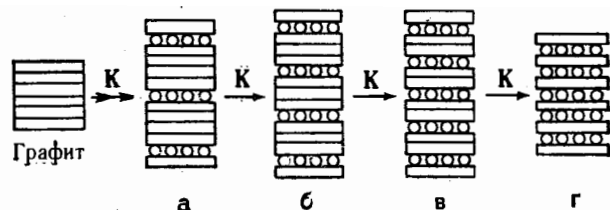
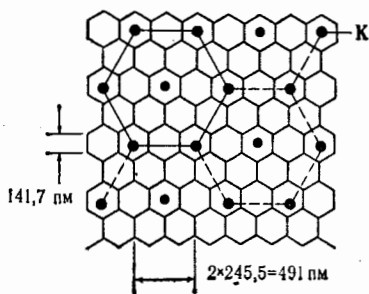


Рис. 14.4. Образование соединений включения калия в графит  $KC_{12n}$  [12]:  
(а— $n=4$ ; б— $n=3$ ; в— $n=2$ ); г— $KC_8(r)$

слоями графита. Наиболее известный пример — внедрение калия; предельный состав отвечает формуле  $KC_8$ . Промежуточно образуются фазы состава  $KC_{12n}$  с  $n = 4, 3, 2$  (рис. 14.4). Образование фазы  $KC_8$  отвечает максимальному заполнению атомами калия пространства между каждым слоем. Дальнейшее внедрение не может происходить из-за электростатического отталкивания. При внедрении слои несколько раздвигаются (502 пм), хотя в меньшей степени, чем можно было бы ожидать, исходя из расчетного значения диаметра иона  $K^+$  (минимум 304 пм). Это указывает на то, что ион  $K^+$  входит в гексагональную ячейку графита (рис. 14.5), и можно даже предположить, что имеется слабое взаимодействие с  $\pi$ -электронным облаком углерода. Из-за близости энергий валентной зоны и зон проводимости графит может быть и донором, и акцептором электронов. Включение атомов калия в графит приводит к образованию ионов  $K^+$  и присутствию свободных электронов в зоне проводимости.

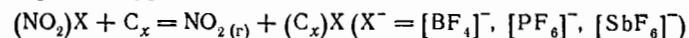
Графит реагирует с таким акцептором электронов, как бром, и образует соединение  $C_8Br$ , в котором электроны перенесены из валентной зоны графита к бромю. В данном случае образуются не дискретные бромид-ионы, а полибромидные цепи. Ожидаемое расстояние  $Br-Br$  в таких полигалогенидах (254 пм) сравнимо с расстоянием между центрами шестиугольников графита (245,5 пм). Наоборот, ожидаемые расстояния  $Cl-Cl$  (224 пм) и  $I-I$  (292 пм) не вписываются в структуру графита, и поэтому ни хлор, ни иод не включаются в графит, тогда как монохлорид иода (с длиной связи  $I-Cl$  255 пм) образует соединения включения.



Графит отдает электроны и при реакции с тетрафтороборатом (III), гексафторофосфатом (V) или гексафторостибатом (V) нитроила. Если любую из

Рис. 14.5. Максимальное заполнение атомами калия пространства над одним из слоев графита ( $KC_8$ ) [12]

этих солей растворить в инертном растворителе (например, нитрометане), в раствор внести графит, вскоре начинает выделяться красно-бурый газ  $NO_2$ :

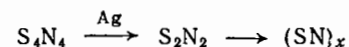


Электрон валентной зоны графита восстанавливает катион нитроила. Для сохранения электронейтральности анионы исходной соли внедряются между слоями графита [14, 15].

Все соединения включения в графит являются хорошими проводниками. В соединениях калия электроны зоны проводимости создают электрический ток так же, как в металле. В соединениях графита с полибромид-ионами проводимость дырочного типа.

Пристальное внимание химиков привлекло необычное гетероцепное соединение  $(SN)_x$ , полученное достаточно давно (1910).

Полимерный мононитрид серы, называемый также политиазидом, состоит из двух неметаллов, но имеет при этом некоторые физические свойства металлов. Его получают из тетранитрида тетрасеры:



Твердый  $S_4N_4$  возгоняют в вакууме при  $220^\circ C$ , пропускают над серебряным волокном, и газообразный  $S_2N_2$  конденсируют при  $-195^\circ C$ . Затем температуру поднимают до  $0^\circ C$ , и  $S_2N_2$  медленно переходит в блестящее золотистое вещество  $(SN)_x$ . Получается аналитически чистый продукт, который имеет электрическую проводимость, равную  $2,5 \cdot 10^3$  См/см при комнатной температуре, что сравнимо с электрической проводимостью ртути ( $10,4 \cdot 10^3$  См/см), а при низких температурах он становится сверхпроводником [16].

По данным рентгенографического исследования,  $SN$ -цепи имеют строение, показанное на рис. 14.6. Эти цепи образуются

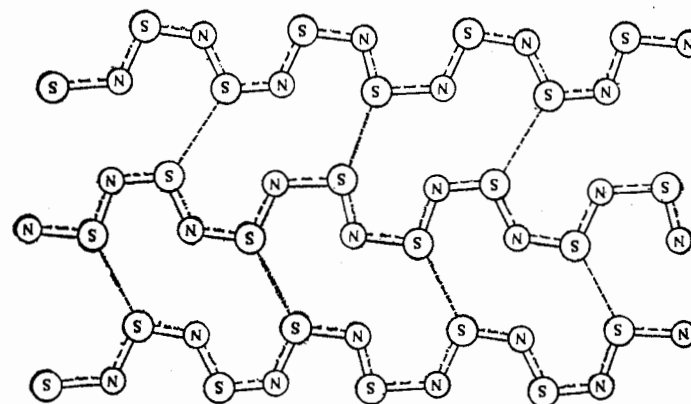


Рис. 14.6. Цепное строение одного слоя полимера  $(SN)_x$  [17]

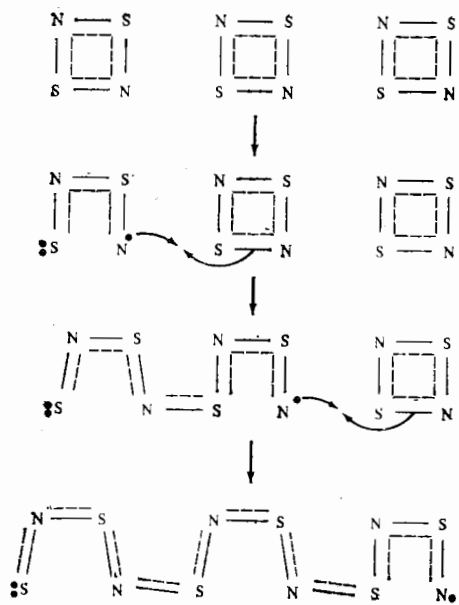
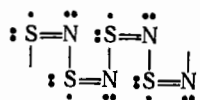


Рис. 14.7. Механизм полимеризации  $S_2N_2$  в  $(SN)_x$  [18]

из соседних плоских молекул  $S_2N_2$ , связи S—N в которых имеют кратность 1,5 и длину, промежуточную между длинами одинарной (174 пм) и двойной (154 пм) связей S—N. Полагают, что эти линейные цепи в  $(SN)_x$  образуются по свободно-радикальному механизму [17, 18] (рис. 14.7). Поскольку при полимеризации почти не происходит движения атомов, начальное и конечное вещества псевдоморфны (кристаллическая структура реагента сохраняется в продукте) в противоположность результату большинства твердофазных реакций, когда начальные кристаллы рассыпаются в аморфный порошок продукта.

Электронная формула цепи  $(SN)_x$  не может быть построена как простая модель Льюиса из-за наличия неспаренных электронов в системе

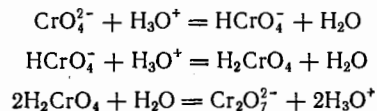


с семью электронами вокруг каждого атома серы. Поэтому каждая структурная единица S—N будет иметь один  $\pi^*$ -электрон. Заполненные наполовину, перекрывающиеся  $\pi^*$ -орбитали образуют полузаполненную зону проводимости примерно так же, как полузаполненные 2s-орбитали атомов лития (см. рис. 5.16). Существенное отличие в том, что эта зона проводимости расположена только вдоль направления слоев  $(SN)_x$ , и полимер является как бы одномерным металлом [17].

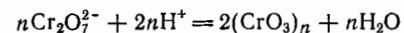
Свойством одномерной проводимости часто обладают кристаллы комплексов с колонкообразной структурой, например, содержащих ионы  $[Pt(CN)_4]^{2-}$ . При расположении плоских анионов один над другим осуществляется заметное взаимодействие  $d_{2z}$ -орбиталей атомов платины, обычно заполненных электронами. Чтобы получить зону проводимости, требуется провести некоторое окисление атомов Pt, легко достигаемое введением в  $K_2[Pt(CN)_4]$  некоторого количества, например, брома. При этом образуется нестехиометрическое соединение  $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3}$ , где атом платины имеет формальный заряд

порядка +2,3. Окисление может быть проведено электролитически, как при синтезе  $Rb_2[Pt(CN)_4](HF_2)_{0,4}$ . Это желтое соединение (рис. 14.8) имеет очень короткое расстояние Pt—Pt (всего 279,8 пм), почти такое же, как в металлической платине (277 пм). Подробное обсуждение свойств этих соединений см. в [20, 21].

**Изополианионы.** Переходные элементы в высших степенях окисления формально похожи на неметаллы с тем же номером группы:  $V^V$  и  $P^V$  в  $VO_4^{3-}$  и  $PO_4^{3-}$ ;  $Cr^{VI}$  и  $S^{VI}$  в  $CrO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ ;  $Mn^{VII}$  и  $Cl^{VII}$  в  $MnO_4^-$  и  $ClO_4^-$ . Аналогия может быть продолжена для полианионов, таких, как  $Cr_2^{VI}O_7^{2-}$  и  $S_2^{VI}O_7^{2-}$ ; однако различий в поведении оксоанионов на основе металлов и неметаллов больше, чем сходства. В то время как полифосфорные и полисерные кислоты образуются только в жестких условиях дегидратации, полимеризация некоторых анионов металлов происходит самопроизвольно при подкислении их растворов. Например, хромат-ион устойчив только при  $pH > 7$ ; в кислотной среде наблюдается последовательное протонирование и димерная конденсация:



Обработка концентрированной серной кислотой завершает процесс дегидратации, и осаждается красный оксид хрома(VI):



Последний состоит из бесконечных линейных цепей тетраэдрических единиц  $[CrO_4]$ .

Другие металлы, например ванадий, имеют более сложную химию. Ванадат-ион  $VO_4^{3-}$  существует в сильнощелочных растворах. При снижении pH происходит самопроизвольное прото-

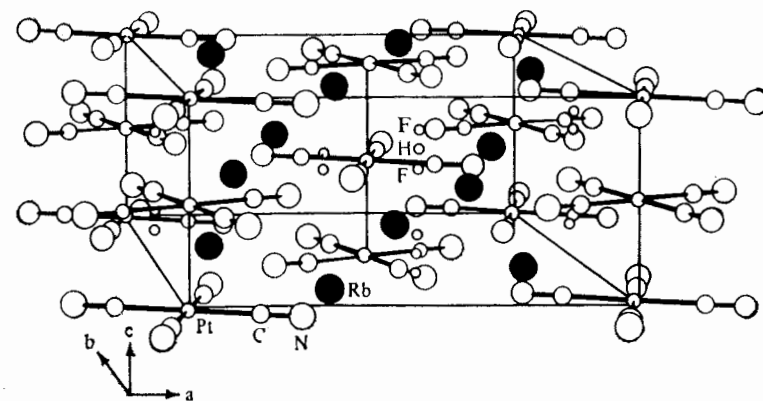


Рис. 14.8. Решетка  $Rb_2[Pt(CN)_4](HF_2)_{0,4}$  [19]

нирование и дегидратация с образованием диванадат- и триванадат-ионов\*. Дальнейшая конденсация идет до тех пор, пока не осаждается гидратированный оксид  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (при  $pH \approx 7$ ). Осаждение оксида ванадия(V) из водного раствора и сходное поведение оксидов других металлов ( $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) резко контрастирует с крайне гигроскопичными свойствами аналогичных по составу оксидов неметаллов  $P_4O_{10}$  и  $SO_3$ . В процессе конденсации с образованием ванадат- и вольфрамат-изополианионов координационное число изменяется с 4 до 6 и появляется октаэдрическое окружение атома металла шестью атомами кислорода. Конденсация октаэдров идет по вершинам, ребрам и реже — по граням в результате ослабления электростатического отталкивания в более крупноразмерной частице — октаэдре (по сравнению с тетраэдром, где конденсация осуществляется только по вершинам). В итоге образуются дискретные полианионы, включающие несколько октаэдров, а затем — непрерывная структура оксидов. Когда имеет место соединение по ребрам, система может быть электростатически стабилизирована при небольшом искажении, заключающемся в некотором удалении атомов металла друг от друга. При росте степени конденсации раздвинуть все атомы металлов для снижения электростатического отталкивания становится все более трудно. В конце концов связывание по ребрам прекращается, поскольку сопровождающее его искажение становится чрезмерным. Чем меньше атом металла, тем меньше будет отталкивание и тем больше будет число октаэдров в изополианионах. Так, радиусы ионов металлов увеличиваются в ряду  $V^{5+}$  (54 пм)  $<$   $W^{6+}$  (58 пм)  $\approx$   $Mo^{6+}$  (60 пм)  $<$   $Nb^{5+}$  (64 пм)  $=$   $Ta^{5+}$  (64 пм), и соответствующие соединенные ребрами полианионы имеют состав  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $Nb_6O_{21}^{5-}$ ,  $Nb_6O_{19}^{8-}$  и  $Ta_6O_{19}^{8-}$ . Чтобы образовать такие полианионы, как  $W_{12}O_{42}^{12-}$  или  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ , соединение октаэдров по ребрам должно перейти к соединению вершинами\*\*.

Изополианионы можно рассматривать как части плотноупакованной решетки из оксид-ионов с ионами металла, занимающими октаэдрические полости. Наибольший по молярной массе ион со связями по ребру — это  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , который состоит из десяти октаэдров (рис. 14.9, а). Он оказался самым большим агрегатом, способным существовать при наличии взаимного отталкивания атомов металла. При удалении соответствующего числа октаэдров образуются окта-, гепта- и гексамеры (рис. 14.9, б—г)

\* Обычно им приписывают формулы  $[V_2O_6(OH)]^{3-}$  (или  $V_2O_7^{4-}$ ) и  $V_3O_9^{3-}$  соответственно. В действительности, вероятно, КЧ атома V в них выше, и возможными формулами будут  $[V_2O_4(OH)_5]^{3-}$  и  $[V_3O_6(OH)_6]^{3-}$ .

\*\* Доказано, что полимеризация протекает через протонирование и присоединение воды с образованием мономерного гидроксида  $Mo(OH)_6$ , который реагирует с анионами  $NbMoO_4^-$ , образуя полимеры [22]. Возможно, крайние атомы молибдена в них начинают расширять свою координационную сферу только после образования гептамера.

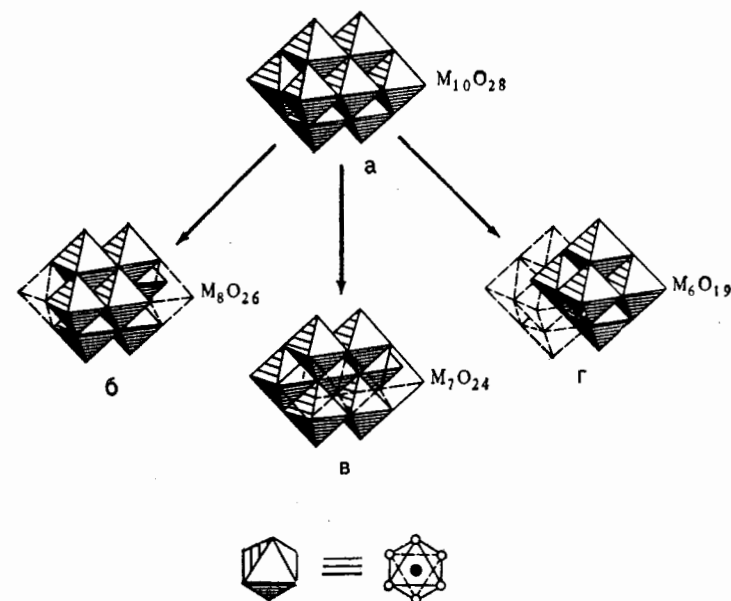


Рис. 14.9. Структура изополианионов, в которых октаэдры  $[MO_6]$  связаны ребрами, где  $M = V$  (а),  $Mo$  (б, в),  $Nb$  или  $Ta$  (г) [23].  
Заряд анионов не указан, уменьшение числа октаэдров изображено пунктиром

Подробный обзор изополианионов элементов VB группы содержится в [24].

В химии молибдат-ионов наиболее важны  $MoO_4^{2-}$ , устойчивый при высоких значениях pH, гептамолибдат-ион  $Mo_7O_{24}^{6-}$  (рис. 14.9, в), образующийся из  $MoO_4^{2-}$  в равновесных условиях при  $pH = 4-5$ , и октамолибдат-ион  $Mo_8O_{26}^{4-}$  (рис. 14.9, б), образующийся в сильноокислых растворах. Возможно, что существуют ионы с более высокой степенью конденсации, но их изучение затруднено малой скоростью установления равновесия.

Образование изополивольфрамовых идет так же, хотя химия их еще более сложна. Вольфрамат-ион  $WO_4^{2-}$  существует в сильнощелочном растворе, подкисление которого ведет к образованию полимеров, построенных из октаэдров  $[WO_6]$ . Наиболее важным производным оказывается додекавольфрамат-ион\*  $W_{12}O_{42}^{12-}$  (рис. 14.10, а). Из более кислых растворов возможна кристаллизация солей с дигидрододекавольфрамат-ионом  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ . Этот ион, хотя и построен из таких же октаэдров  $[WO_6]$ , но является более симметричным и имеет полость в

\* Этому аниону часто приписывают формулы  $W_{12}O_{41}^{10-}$  или  $W_{12}O_{36}(OH)_6^{10-}$ . Рентгенографические данные отвечают формуле  $W_{12}O_{42}^{12-}$  [26].

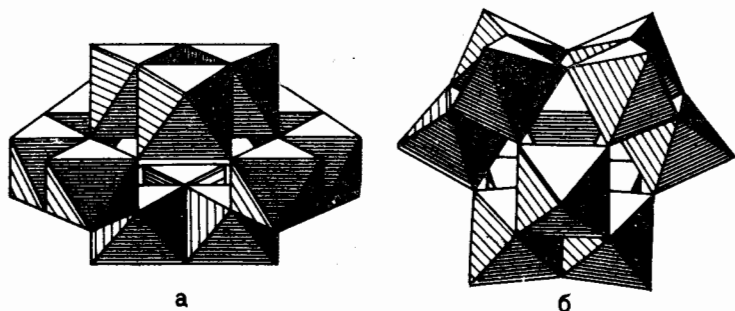


Рис. 14.10. Структура додекавольфрамат-ионов, в которых октаэдры  $[WO_6]$  связаны вершинами:  $W_{12}O_{42}^{12-}$  (а) и  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$  (б) [25]

центре (рис. 14.10, б)\*. Существуют и другие вольфрамат-ионы, например  $HW_6O_{21}^{5-}$ ; его строение точно не определено (подробный обзор по изополивольфрамат-ионам содержится в [28]).

**Гетерополианионы.** Выше отмечалось, что в центре иона  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$  имеется полость, которая ограничена четырьмя тетраэдрически расположенными атомами кислорода (рис. 14.11). Она достаточно велика, чтобы вместить такие сравнительно небольшие атомы, как  $P^V$ ,  $As^V$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$  или  $Zr^{IV}$ . Образуются додекавольфрамогетерополианионы  $[X^{n+}M_{12}^{VI}O_{40}]^{(6-n)-}$  ( $M=W$ ). Известны такие же анионы для молибдена, они имеют важное значение в качественной и количественной аналитической химии фосфора и мышьяка.

Известно примерно 35—40 гетероатомов, образующих гетерополисоединения. Помимо производных, обсужденных выше, существуют гетерополисоединения ( $X:M=1:12$ ), в которых находится более крупный гетероатом, например  $Ce^{IV}$  или  $Th^{IV}$ . Структура аниона соли  $(NH_4)_2H_6[CeMo_{12}O_{42}]$  показано на рис. 14.12, а. Оно отличается тем, что пары октаэдров  $[MoO_6]$  соединяются гранями в группы  $[Mo_2O_6]$ , которые координированы атомом церия [29].

Из всех гетерополисоединений особенно интересны гексамолибдопроизводные. Они образуются с гетероатомами неметаллов ( $Te^{VI}$ ,  $I^{VII}$ ) и металлов ( $Rh^{III}$ ). Все эти гетероатомы предпочитают октаэдрическую координационную сферу, которая обеспечивается кольцом шести октаэдров  $[MoO_6]$  (рис. 14.12, б). Существуют и более сложные по составу гетерополисоединения

\* Этому аниону приписывают и другие формулы, например  $W_{12}O_{40}^{8-}$  или  $H_4O(W_{12}O_{40})^{6-}$ , однако в [27] показано (ЯМР), что только два атома водорода на каждый ион не обмениваются. Это обусловлено занимаемыми ими положениями в полости. Отметим, что хотя на рис. 14.10, а в ионе  $W_{12}O_{42}^{12-}$  также изображена полость, она фактически отсутствует, поскольку «заполнена» электронной плотностью атомов кислорода.

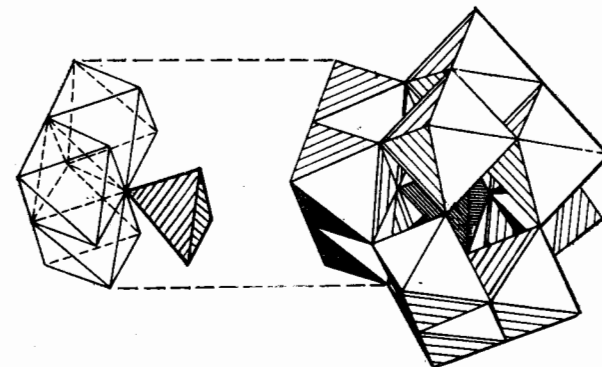
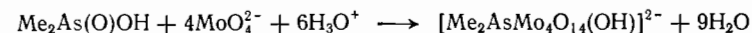


Рис. 14.11. Структура гетерополианионов — додекамолибдофосфат(V)- и додекавольфрамфосфат(V)-ионов (показана центральная тетраэдрическая полость, содержащая гетероатом)

с двумя гетероатомами, например ион  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ; их строение родственно додекавольфрамосоединениям (подробнее см. [10]).

В некоторых гетерополианионах гетероатом не полностью окружен октаэдрическими группами  $[MoO_6]$  или  $[WO_6]$  (например, в ионе  $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$  четвертый атом кислорода тетраэдра  $[PO_4]$  неkoordinирован). Если при синтезе гетерополисоединения вместо ортофосфорной кислоты использовать алкилфосфоновую  $RP(O)(OH)_2$ , получится очень похожий комплекс, где в четвертом направлении от атома фосфора будет располагаться алкильная группа [30]. Оказалось, что это основной метод введения органических радикалов в оксоанионы. Например, при  $pH=4 \div 5$  протекает следующая реакция:



Этот гетерополианион содержит октаэдры, соединенные гранями (подробнее см. [31]).

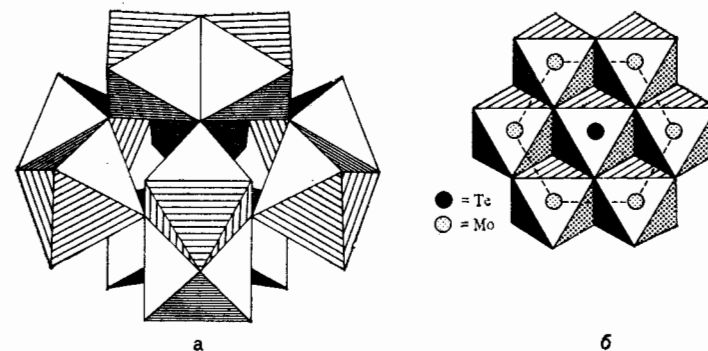
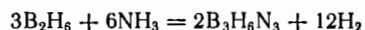


Рис. 14.12. Структура гетерополианионов  $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$  (а) и  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  (б)

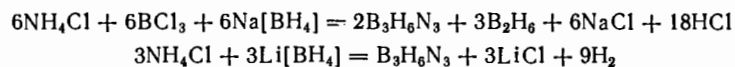
## 14.2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Боразин и боразаны.** Наиболее известная циклическая система в органической химии — это бензольное кольцо. В неорганической химии есть по крайней мере два аналога бензола: боразин  $B_3H_6N_3$  и тримерные фосфонитрильные соединения  $(PX_2)_3N_3$ .

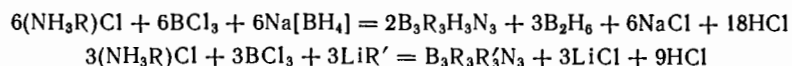
Боразин впервые (1926) синтезирован нагреванием диборана с аммиаком:



Более эффективны современные методы синтеза [32]:



Замещенные боразины могут быть получены по реакциям



Боразин и бензол изоэлектронны (рис. 14.13). По физическим свойствам боразин также очень близкий аналог бензола, например, отношение термодинамических температур кипения алкилзамещенных боразинов и бензолов составляет 0,93. Это сходство физических свойств привело к наименованию боразина неорганическим бензолом. Однако химические свойства боразина и бензола сильно различаются. Хотя оба соединения обладают ароматическими  $\pi$ -электронными облаками, делокализованными по всем атомам кольца, но различная электроотрица-

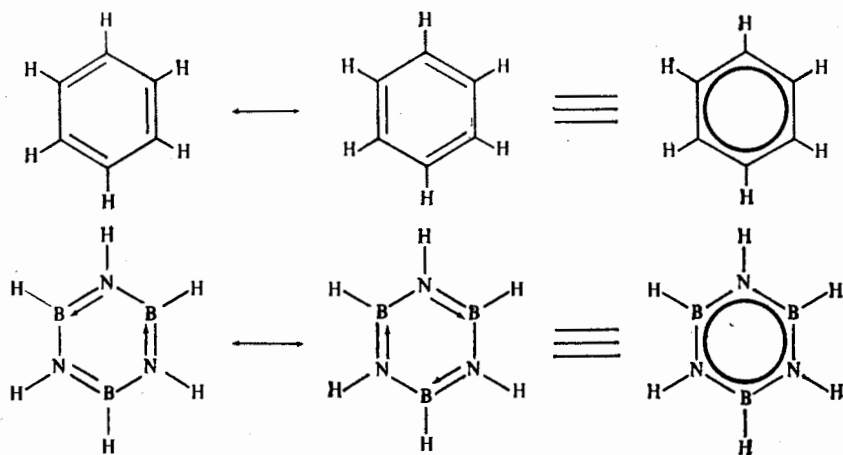
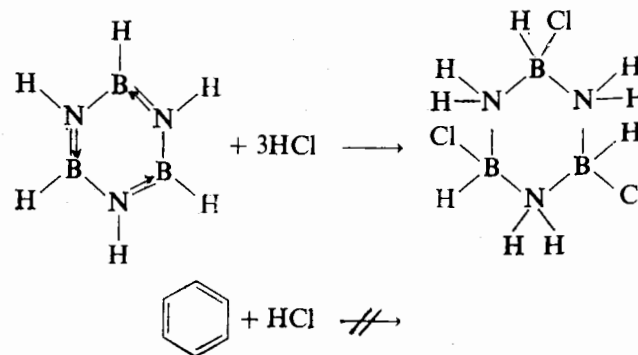
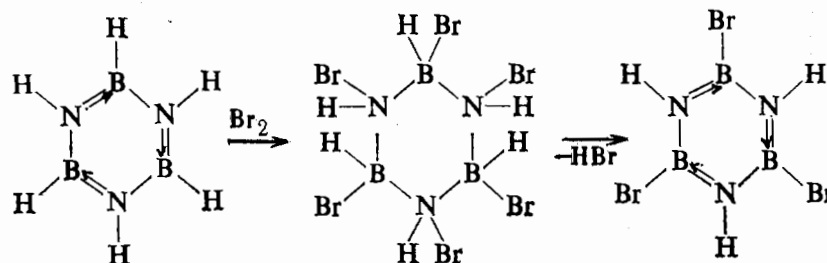


Рис. 14.13. Канонические формы бензола и боразина

тельность бора и азота приводит к большей электронной плотности на атомах азота\*. Эта частичная локализация ослабляет  $\pi$ -связывание в кольце. Кроме того, азот сохраняет присущую ему основность, а бор — присущую ему кислотность. Поэтому такие полярные реагенты, как  $HCl$ , атакуют «двойную» связь между азотом и бором. Различная электроотрицательность бора и азота обычно стабилизирует связывание бора с электроотрицательными заместителями, а азота — с электроположительными заместителями, так что в отличие от бензола боразин легко вступает в реакции присоединения:



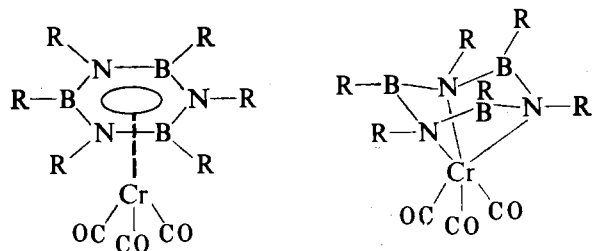
Большая склонность боразина вступать в реакции присоединения, чем в реакции ароматического замещения, характерные для бензола, иллюстрируется ходом взаимодействия этих соединений с бромом:



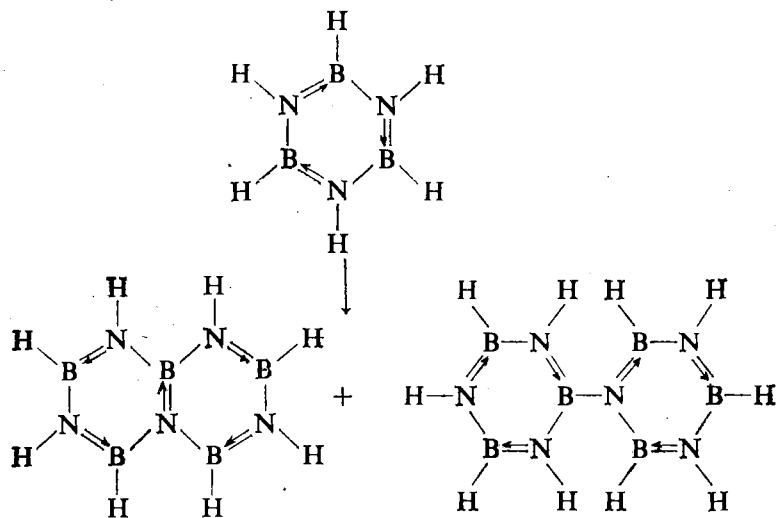
Различие в электронном строении циклов бензола и боразина подтверждается свойствами соединений типа  $(B_3R_6N_3)Cr(CO)_3$ . Хотя они формальные аналоги соединения  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ , энергия разрыва связи цикл —  $Cr$  в боразинных комплексах почти в два раза меньше [34]. Строение

\* Это подтверждается ходом реакций присоединения, описанных ниже, и расчетами по методу МО [33]. Вывод о плоском строении боразинного цикла пока не подтвержден экспериментально.

комплекса боразина оказывается промежуточным между  $\pi$ -комплексом и предельной моделью с тремя  $\sigma$ -связями Cr—N [35]:

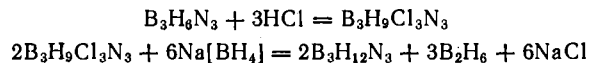


Получены боразинные аналоги нафталина и подобных углеводородов при пиролизе боразина [36] или при пропускании того электрического разряда [37]:

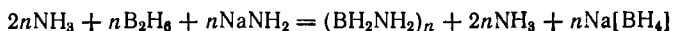


Получены также четырехчленные и восьмичленные циклы  $B_2R_2R'_2N_2$  и  $B_4R_4R'_4N_4$ .

Бензол гидрогенизируется с образованием насыщенного соединения — циклогексана. Гидрогенизация боразина приводит к получению полимерного продукта неопределенного состава. Замещенные производные циклоборазана  $B_3H_{12}N_3$  образуются по реакциям присоединения к боразину (см. выше), а для получения циклоборазана  $B_3H_{12}N_3$  из боразина требуется восстановитель:

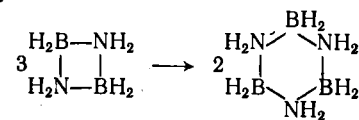


Ряд циклоборазанов можно синтезировать, обрабатывая смесь аммиака и диборана очень сильным основанием:



Основной продукт реакции — циклопентаборазан ( $n = 5$ ), очень устойчивое кристаллическое вещество белого цвета. Оно гидролизуется весьма медленно кипящей водой, а полный гидролиз происходит только в кислом растворе при  $160^\circ C$ .

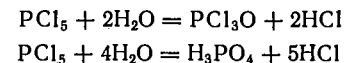
Циклодидоборазан  $B_2H_8N_2$  удается выделить в небольших количествах при пиролизе боразина или циклопентаборазана. Он самопроизвольно изомеризуется до обычного боразана при стоянии в комнатных условиях:



Существование соответствующего тетрамера  $(BH_2NH_2)_4$  доказано, но выделить его не удалось. Высшие по составу полимеры не наблюдали [38, 39].

Известно изоэлектронное с боразинном соединении  $B_3H_3O_3$  — бороксин. Он получается при окислении  $B_2H_6$  или  $B_5H_9$ . Строение его цикла оказалось совершенно плоским [40]. Бороксин, предположительно, обладает еще меньшей делокализацией  $\pi$ -электронов, чем боразин; он малоустойчив и разлагается при комнатной температуре до диборана и триоксида дибора.

**Фосфазены.** Химикам давно известна исключительная реакционная способность пентахлорида фосфора по отношению к таким основным реагентам, как вода или аммиак. В воде  $PCl_5$  необратимо гидролизуется:



При взаимодействии  $PCl_5$  с  $NH_3$  образуется твердый продукт приблизительного состава  $(PN_2H)_x$ , названный фосфамом (строение его не определено). Если вместо аммиака использовать менее реакционноспособный  $NH_4Cl$ , то при кипячении его смеси с  $PCl_5$  в  $C_2H_4Cl_2$  ( $146^\circ C$ ) образуется  $(PCl_2)_nN_n$ . Если этот продукт был бы мономером ( $n = 1$ ), то его строение  $Cl_2P \equiv N$  было бы аналогично органическим нитрилам  $RC \equiv N$ . (По этой причине устаревшее название таких соединений — фосфонитрилы.) Однако все продукты описанной реакции либо имеют циклическое строение, либо являются линейными полимерами. Их общее название — фосфазены\*. Основной и наиболее легко выделяемый продукт\*\* — это тример ( $n = 3$ ) [42]. Охарактеризованы также тетрамер ( $n = 4$ ) и другие олигомеры (вплоть до  $n = 8$ ); возможно существование и более высоких полимеров

\* Для названий отдельных соединений можно использовать как неорганическую номенклатуру, например  $(PCl_2)_3N_3$  — тринитрид трис(дихлорофосфора), так и органическую, например,  $(PCl_2)_3N_3$  — фосфазатриен,  $(PCl_2)_4N_4$  — фосфазатетраен (последняя предложена авторами работы [41]).

\*\* Выход разных продуктов можно повысить, изменяя мольное отношение реагентов и температуру (используя разные растворители).



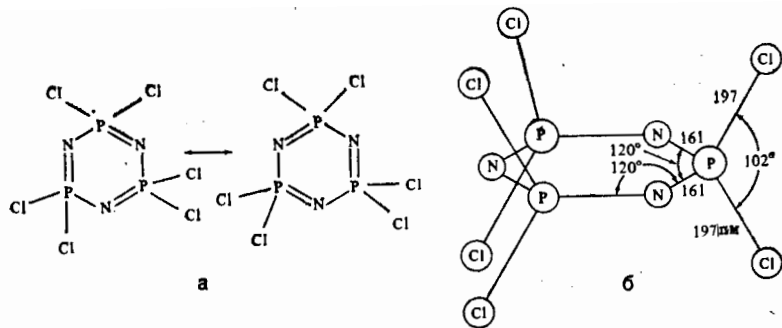
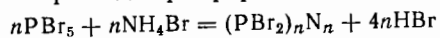
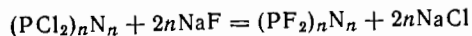


Рис. 14.14. Тримерный фосфазен  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$ :  
 а — канонические формы, б — строение молекулы по данным рентгеновской дифракции [45]  
 (см. ниже). Бромсодержащие соединения ( $n = 3$  или 4) получают аналогично, но при этом для подавления термического разложения пентабромида фосфора используют бром:



Соответствующие фториды получают в среде нитробензола [43]:



Иодсодержащие фосфазены неизвестны, но недавно появилось сообщение [44] о введении одного атома иода в молекулу тримерного хлорпроизводного.

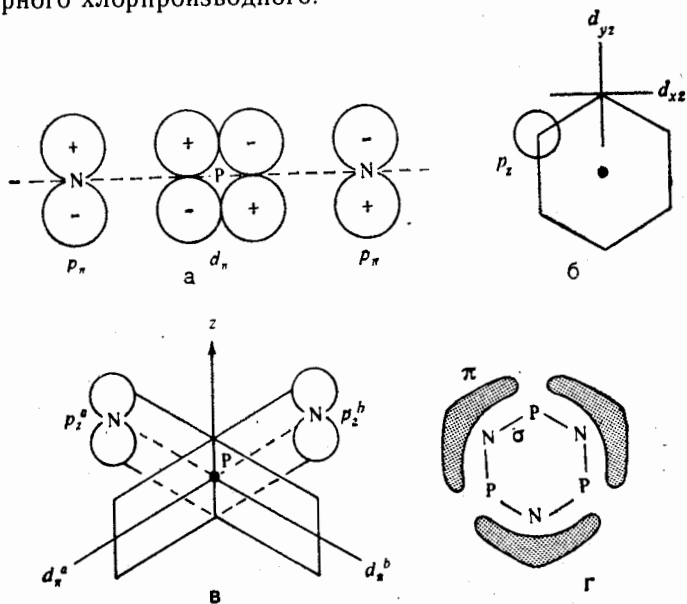


Рис. 14.15. Образование  $\pi$ -связи в тримере  $(\text{PX}_2)_3\text{N}_3$ :  
 а, б — двухцентровая  $d_\pi(\text{P})-p_\pi(\text{N})$ -связь; в, г — трехцентровая  $d_\pi^a(\text{P})-p_z(\text{N})-d_\pi^b(\text{P})$ -связь

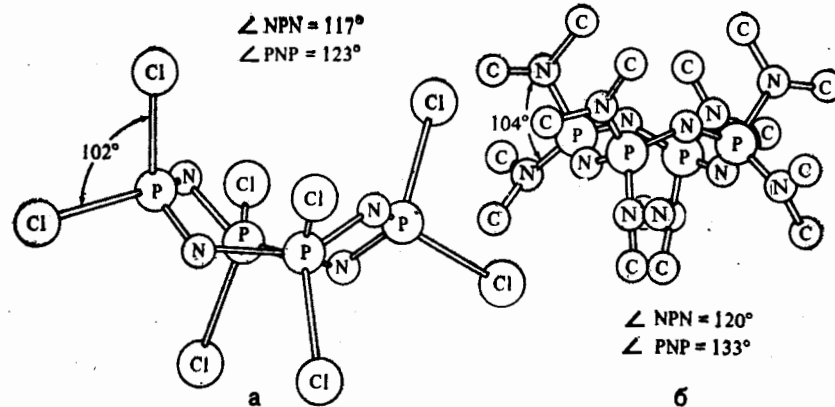


Рис. 14.16. Строение тетрамерных фосфазенов:  
 а — конформация «ванна» для октачлоротетрафосфазатетраена [49]; б — конформация «корона» для октакис(диметиламино)тетрафосфазатетраена (атомы водорода не указаны) [50]

Установлено, что фосфазен  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$  состоит из плоских шестичленных циклов (рис. 14.14). Углы между связями отвечают  $sp^2$ -гибридизации орбиталей атомов азота и  $sp^3$ -гибридизации атомов фосфора. Канонические формы составлены аналогично бензольному циклу, но в отличие от бензола  $\pi$ -связывание в фосфазенах включает  $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие. Для такого связывания необходимо [46], чтобы  $d_{xz}$ -орбиталь атома фосфора перекрывалась с  $p_z$ -орбиталями соседних атомов азота (рис. 14.15, а, б). Как результат четной симметрии  $d$ -орбитали, в тримере наблюдается неизбежное несовпадение знаков волновых функций (см. рис. 4.6). Это снижает устойчивость делокализованной молекулярной орбитали.

В работе [47] предложена другая модель связи в тримере, основанная на участии  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей атома фосфора. Последние гибридизуются с образованием  $d_\pi^a$ - и  $d_\pi^b$ -гибридных орбиталей, направленных к соседним атомам азота (рис. 14.15, в), что приводит к формированию делокализованных трехцентровых связей (рис. 14.15, г). Но и в этой модели наблюдается разрыв  $\pi$ -связывания по кольцу на атомах фосфора, поскольку  $d_\pi^a$ - и  $d_\pi^b$ -орбитали перпендикулярны.

Молекулы тетрамерных фосфазенов более гибкие, чем тримерных; плоское строение цикла обнаружено у  $(\text{NPF}_2)_4$  [48]. Чаще циклы не плоские, а имеют конформацию «ванны», обнаруженную для  $(\text{PCl}_2)_4\text{N}_4$  (рис. 14.16, а), или конформацию «короны», установленную для октаметилтетрафосфазатетраена и октакис(диметиламино)тетрафосфазатетраена (рис. 14.16, б). Неплоское строение циклов не является препятствием для  $\pi$ -делокализации электронной плотности в них. Использование атомами фосфора  $d$ -орбиталей устраняет ограничения, налагаемые

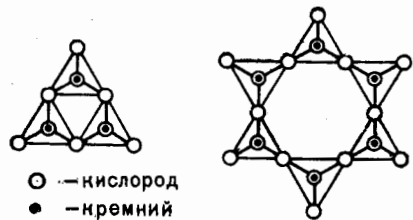
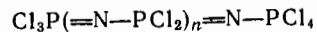


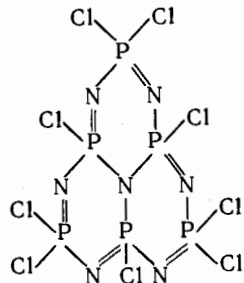
Рис. 14.17. Циклические силикат-ионы  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  (а) и  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  (б)

правилом Хюккеля на ароматичность, а также увеличивает гибкость циклов, поскольку диффузные *d*-орбитали легче перекрываются, образуя неплоские циклы.

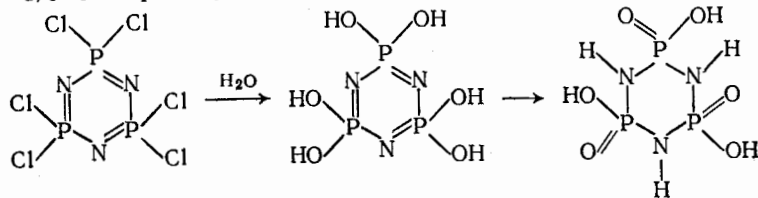
Известны также линейные полимерные фосфазены. Если для синтеза используется избыток пентахлорида фосфора, можно выделить линейный полимер



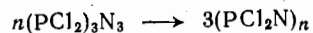
в виде резиноподобного вещества, обладающего высокой термической устойчивостью, но легко гидролизующегося. Возможно, что фосфам  $(\text{PN}_2\text{H})_x$ , описанный в начале раздела, относится к таким полимерам. Среди циклических полимеров отметим  $\text{P}_6\text{Cl}_9\text{N}_7$  со следующим предполагаемым строением:



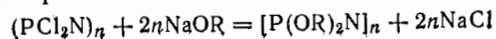
Полифосфазены могут найти разнообразное применение, но для этого их надо сделать устойчивыми к гидролизу. Например,  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$  гидролизуется водой



практически нацело. Удалось термическим методом полимеризовать  $(\text{PCl}_2)_3\text{N}_3$ :



Полимер ( $n \approx 15000$ ) остается хорошо растворимым в органических растворителях и не смачивается водой. Он вступает в реакции нуклеофильного замещения:



Изменяя природу боковой цепи R, можно получить различные эластомеры и другие полезные полимеры [51]. Некоторые из фторалкоксизамещенных полимеров ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) обладают сильными водоотталкивающими свойствами, что может найти применение в медицине. Отметим трудность очистки полимерных фосфазенов, которые в твердом состоянии образуют клатраты с молекулами растворителя и примесями с малыми размерами частиц. При возгонке чистота продукта увеличивается [52].

**Неорганические циклы с другими атомами.** Известны циклические силикат-ионы  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  и  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  (рис. 14.17). Изoeлектронными с циклическими силикатами являются циклические фосфат-ионы, например, триметафосфат-ион  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  и тетраметафосфат-ион  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . Тщательным хроматографическим разделением стеклообразной смеси изополифосфатов и полимерных метафосфатов, известной как соль Грэма, показано, что существуют также пента-, гекса-, гепта- и октаметафосфаты (рис. 14.18). Отметим, что анионы с более высокой молярной массой движутся более медленно, чем с более низкой. Так, из цепных изополифосфатов,двигающихся быстрее в кислом растворе, чем в щелочном, наибольшей подвижностью обладает ортофосфат-ион, а наименьшей — гексафосфат-ион.

Циклические метафосфат-ионы движутся в щелочном растворе быстрее, чем линейные сравнимого состава.

Триоксид серы существует в виде тримеров; эта полиморфная модификация ( $\gamma\text{-SO}_3$ ) изoeлектронна и изоструктурна с аналогичными триметасиликат- и триметафосфат-ионами. Она

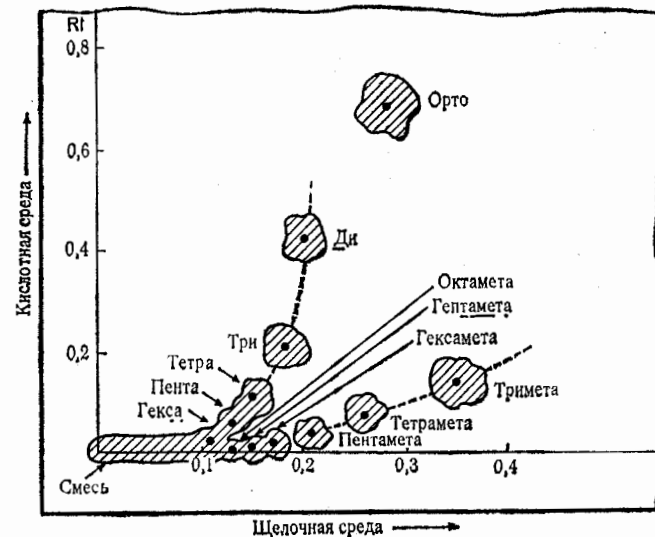
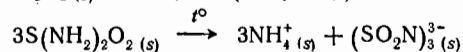
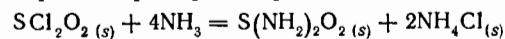


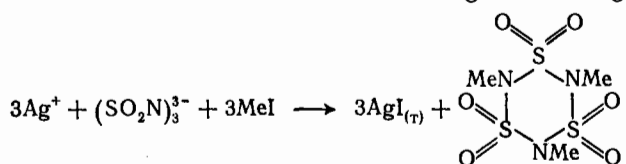
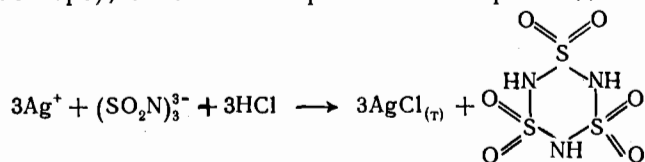
Рис. 14.18. Хроматограмма разделения смеси полифосфат- и полиметафосфат-ионов в кислом и щелочном растворах. [6]

термодинамически неустойчива по сравнению с двумя другими формами:  $\beta$ -SO<sub>3</sub> (состоит из непрерывных цепей), и  $\alpha$ -SO<sub>3</sub> (состоит из цепных слоев) [53].

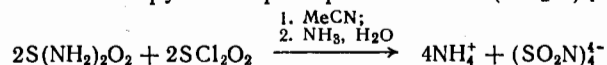
Циклы, содержащие серу и азот, получают аммонолизом диоксида-дихлорида серы при нагревании:



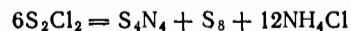
Далее выделяют соль с катионом Ag<sup>+</sup>, которую можно использовать для получения циклической кислоты (известной только в растворе), а также ее органических производных:



Аналогично синтезируют тетрамерный анион (SO<sub>2</sub>N)<sub>4</sub><sup>4-</sup>:

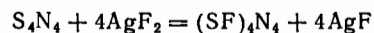


Аммонолиз дихлорида дисеры S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в растворе инертного растворителя (CCl<sub>4</sub>) или при нагревании над твердым хлоридом аммония ведет к образованию тетранитрида тетрасеры:



Продукт S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> — твердое ярко-оранжевое вещество, нерастворимое в воде, но растворимое в некоторых органических растворителях. Кристаллы устойчивы на воздухе, но разлагаются со взрывом при ударе или трении. Невозможно записать формулу S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> в виде модели Льюиса. Установлено, что взаимное расположение атомов в цикле таково (рис. 14.19, а), что расстояние между атомами серы значительно меньше, чем сумма ван-дерваальсовых радиусов серы (360 пм). Это, по-видимому, указывает на некоторое взаимодействие между атомами серы. Все длины связей S—N примерно одинаковы, что свидетельствует о наличии делокализованного π-связывания [56].

Фторирование S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> ведет к образованию тетранитрида тетра(фторосеры):



Присутствие заместителей разрушает делокализацию электронов в цикле (по крайней мере, частично), поэтому длины смежных связей становятся различными (рис. 14.19, б).

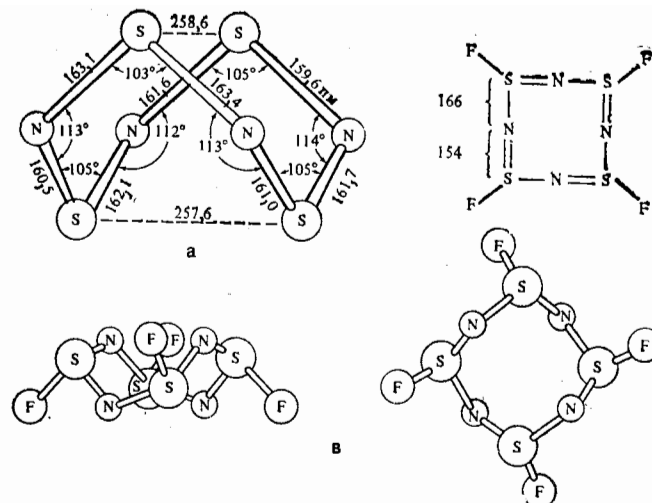
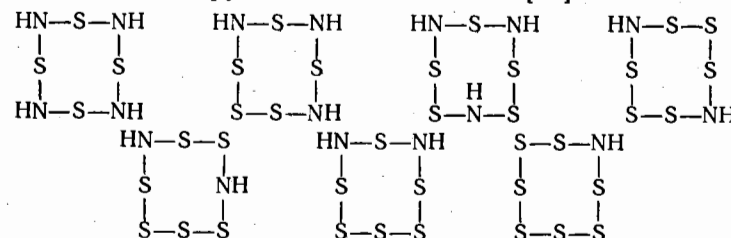


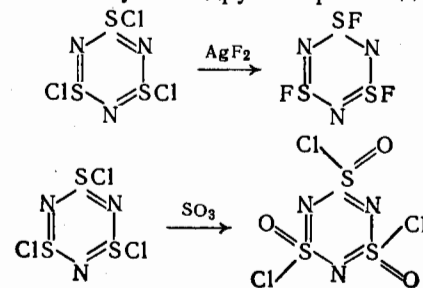
Рис. 14.19. Восьмичленные циклы, содержащие азот и серу: а — строение S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>; б — графическая формула (SF)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>; в — строение (SF)<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [54, 55]

Восстановление тетранитрида тетрасеры тетрафторостанном (II) водорода приводит к образованию тетраида тетрасеры S<sub>4</sub>(NH)<sub>4</sub>, изоэлектронного с ромбической модификацией серы. Это вещество имеет конформацию «корона».

Изучено много других подобных циклов [57]:



Известны все возможные изомеры S<sub>x</sub>(NH)<sub>8-x</sub>, за исключением соединений со связями N—N, поскольку последние являются весьма слабыми. Существуют шестичленные циклы со связями S—N. Окисление S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> хлором приводит к образованию (SCl)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Из этого соединения получают другие производные:



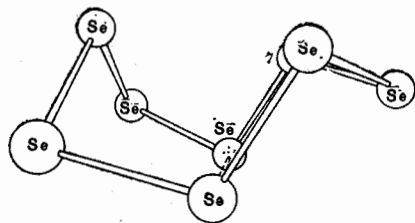
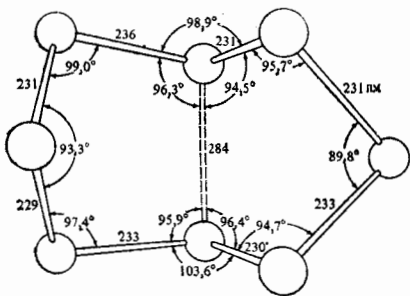
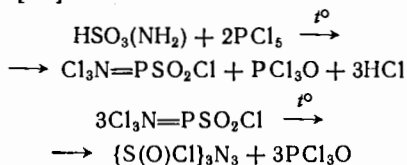


Рис. 14.20. Бициклическое строение иона  $\text{Se}_8^{2+}$  [65]

Последнее циклическое производное легче получить из аминосульфоновой кислоты [58]:

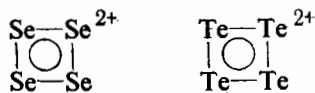


Относительная устойчивость шести- и восьмичленных циклов до конца не изучена. В одних условиях из  $\text{S}_4\text{N}_4$  образуются восьмичленные циклы, например  $(\text{SF})_4\text{N}_4$ , в других — шести-

членные, например  $(\text{SCl})_3\text{N}_3$ . Когда  $\text{S}_4\text{N}_4$  возгоняют над серебром, вначале образуются плоские четырехчленные циклы динитрида дисеры  $\text{S}_2\text{N}_2$ , который затем полимеризуется до  $(\text{SN})_x$ .

**Неорганические гомоциклы.** Некоторые элементы образуют гомоциклы. Термодинамически устойчивая ромбическая сера при комнатной температуре содержит циклы  $\text{S}_8$ , имеющие конформацию короны. Известны также неустойчивые модификации серы, содержащие шести-, семи-, девяти-, десяти-, одиннадцати- и двенадцатичленные циклы. Циклы  $\text{S}_6$  и  $\text{S}_7$  существуют также в растворах полярных растворителей [59, 60]. Селен образует восьмичленные циклы, но они неустойчивы и быстро преобразуются в цепи.

Окисление некоторых неметаллов в сильнокислых растворах приводит к многоатомным катионам  $\text{Y}_n^{m+}$ , например  $\text{S}_4^{2+}$ ,  $\text{Se}_4^{2+}$ ,  $\text{Te}_4^{2+}$ ,  $\text{Te}_6^{2+}$  и др. [61, 62]. Показано, что ионы  $\text{Se}_4^{2+}$  и  $\text{Te}_4^{2+}$  обладают плоскоквадратным строением [63, 64]:

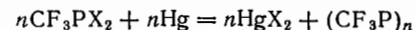


Вероятно, ион  $\text{S}_4^{2+}$  имеет аналогичное строение, причем все три частицы стабилизированы шестью  $\pi$ -электронами.

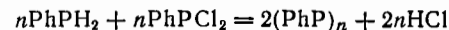
Установлено, что гомоатомный катион  $\text{Se}_8^{2+}$  — бициклический (рис. 14.20), причем общая для двух циклов связь в нем длиннее (284 пм), чем остальные (229—236 пм), но значительно меньше суммы (380 пм) ван-дер-ваальсовых радиусов атомов селена. Другие ионы —  $\text{S}_4^+$ ,  $\text{S}_8^{2+}$ ,  $\text{S}_{16}^{2+}$ ,  $\text{Sb}_4^{2+}$ ,  $\text{Sb}_8^{2+}$  и  $\text{Te}_6^{2+}$  —

предположительно обладают циклическим строением; они весьма мало изучены [66, 67].

Известно несколько циклополифосфинов  $(\text{RP})_n$ , где  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Bu}$  и др. [68]. Восстановление галогенидов трифторметилфосфора ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) дает примерно равные количества четырех- и пятичленных соединений ( $n = 4, 5$ ):

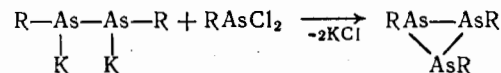


Подобные циклические соединения могут быть получены следующим способом:



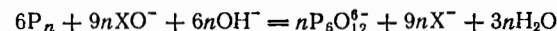
Из реакционной смеси выделены пентафенилциклопентафосфин и гексафенилциклогексафосфин, но в растворе оба соединения неустойчивы и сосуществуют с тетрамером [69]. Рентгенографическое исследование подтвердило присутствие пяти- и шестичленных циклов в твердой фазе [70, 71].

Мышьяк также образует гомоциклы типа  $(\text{CF}_3\text{As})_4$ ,  $(\text{MeAs})_5$  и  $(\text{PhAs})_5$  [72]. Получен необычный трехчленный гомоатомный цикл мышьяка по реакции при  $-78^\circ\text{C}$  ( $\text{R} = \text{трет-Бу}$ ):



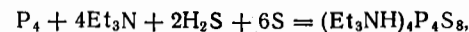
Это соединение устойчиво при низких температурах (не выше  $-30^\circ\text{C}$ ) и в инертной атмосфере, но на воздухе самовозгорается [73].

Окисление красного фосфора гипогалогенитами в щелочной среде



приводит к получению циклического ( $\text{P}_6$ ) оксоаниона  $\text{P}_6\text{O}_{12}^{6-}$  [74].

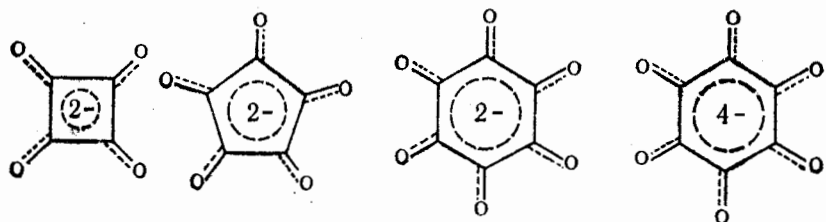
Имеется ряд аналогичных тиопроизводных  $(\text{HPS}_2)_n$ , которые можно получить окислением красного или белого фосфора полисульфидами в различных условиях. Например, из белого фосфора в смеси с серой, сероводородом и триэтиламином в хлороформе образуется тетрамерный циклический анион



для которого рентгеноструктурным анализом подтверждено плоскоквадратное строение [75].

Необычное соединение  $(\text{ср})\text{Mo}(\text{As}_5)\text{Mo}(\text{ср})$  в виде трехслойного сэндвича (типа изображенного на рис. 13.17), содержащее пятичленный цикл  $\text{As}_5$  и устойчивое при комнатной температуре, получено из пентаметилциклопентаарсина и  $[\text{Mo}_2(\text{ср})_2(\text{CO})_6]$  при  $190^\circ\text{C}$ . По-видимому, соединение молибдена катализирует реакцию деметилирования [76].

Известен ряд ароматических поликарбонил-анионов общей формулы  $[(CO)_n]^{n-}$ :



Кроконат-ион  $C_5O_5^{2-}$  был синтезирован Гмелиным в 1825 г. и явился первым представителем неорганических циклических соединений, имеющих ароматический характер. Ароматическая стабилизация, очевидно, обуславливает сильнокислотные свойства соединений  $H_2C_nO_n$  ( $n = 4 \div 6$ ), которые по силе близки к серной кислоте\*. Исследование таких соединений бурно развивается, но большая часть работ относится к их органической химии [78].

Интересными являются соединения кремния, подобные алициклическим и ароматическим соединениям углерода. Устойчивость силанов ниже, чем углеводородов, но замещение атомов водорода в силанах на метильные группы стабилизирует их. Длительной обработкой хлоросиланов активными металлами в органических растворителях можно получить ряд полностью метилированных циклосиланов  $(Me_2Si)_n$  ( $n = 5 \div 35$ ). Это самый большой гомологический ряд циклических соединений, известных в настоящее время, исключая циклоалканы. Хотя эти соединения формально насыщенные, в некоторых отношениях они ведут себя как ароматические. Так, циклосиланы могут быть восстановлены до анион-радикалов(1—), образование которых и наличие неспаренного электрона в них доказано методом ЭПР-спектроскопии [79].

### 14.3. КЛЕТКИ

Клеточное строение характерно для клатратов, рассмотренных в разд. 14.1, а также для кластеров и производных боранов, которые рассмотрены ниже. Здесь обсуждены некоторые соединения неметаллов (кроме соединений бора).

Простейшая молекула типа клетки обнаружена для белого фосфора  $P_4$ . В паре фосфора при высоких температурах найдены молекулы  $P_2$ , изоэлектронные  $N_2$ ; молекула  $P_4$  более устойчива при комнатной температуре. Она представляет собой тетраэдр

\* Отметим, что неароматические кислоты, например щавелевая кислота, по силе значительно уступают  $H_2C_nO_n$  [77].

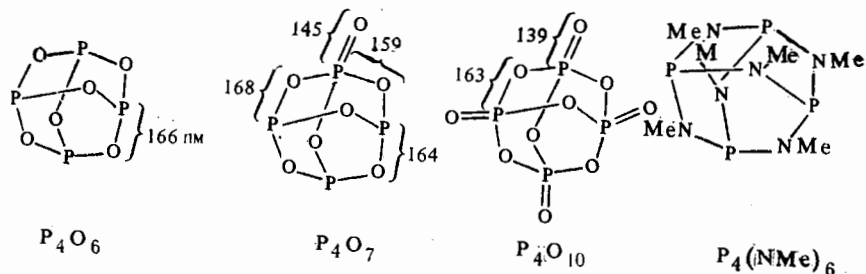
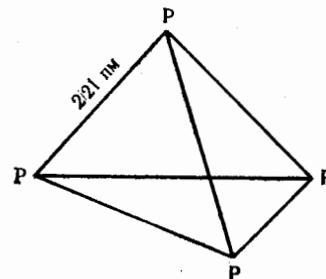


Рис. 14.21. Соединения фосфора с клеточным строением

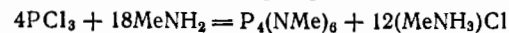
с атомами фосфора в вершинах и валентными углами  $P-P-P$ , равными  $60^\circ$ :



Ввиду того, что самый малый межорбитальный угол, который можно получить на основе  $s$ - и  $p$ -орбиталей, равен  $90^\circ$  (например, между осями чистых  $p$ -орбиталей), меньший угол между связями в  $P_4$  должен быть обусловлен либо значительным участием  $d$ -орбиталей, либо образованием изогнутых связей. Первое требует значительной энергии активации, поэтому маловероятно. Второе ведет к уменьшению энергии связывания за счет изгиба связей на 96 кДж/моль, но такой эффект энергетически невелик. В силу этих причин молекула белого фосфора дестабилизирована и весьма реакционноспособна. Так, белый фосфор в отличие от красного легко реагирует с кислородом, образуя оксиды  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ , а также претерпевает полиморфные превращения, переходя на свету или при нагревании в красный фосфор и под высоким давлением в присутствии катализатора (Hg) в черный фосфор. Кристаллический черный фосфор имеет слоевую структуру [80]. Красный фосфор не имеет определенного состава; вероятно, он состоит из беспорядочных цепей разной длины.

Три оксида фосфора имеют клеточное строение (рис. 14.21). Все они тетраэдрические или псевдотетраэдрические по их симметрии ( $C_{3v}$  для  $P_4O_7$ ) [81]. При взаимодействии с водой  $P_4O_6$  образует кислоту  $H_2(PHO_3)$ ,  $P_4O_{10}$  — различные фосфорные (V) кислоты, а  $P_4O_7$  — смесь  $H_2(PHO_3)$  и  $H_3PO_4$ .

Взаимодействие трихлорида фосфора с метиламином



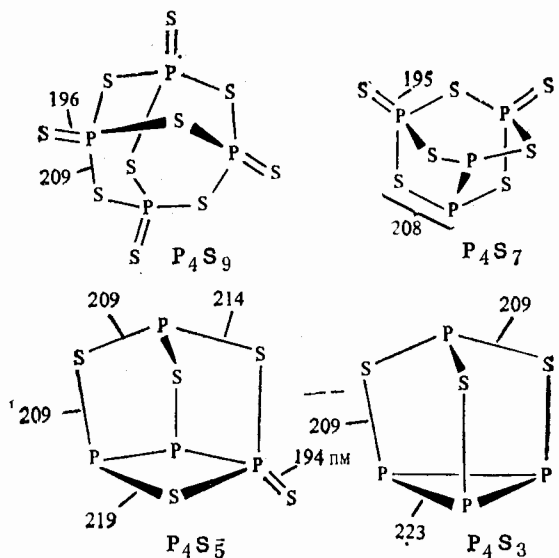
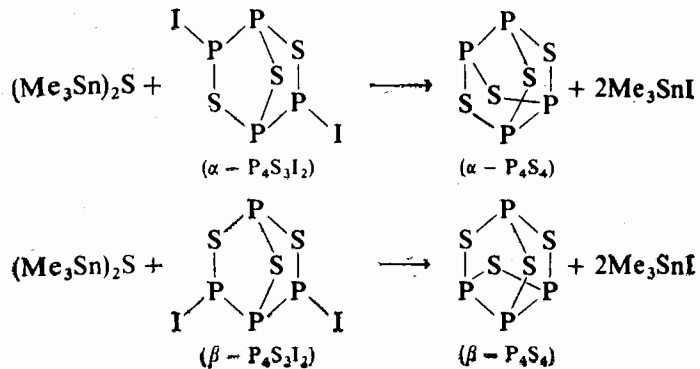


Рис. 14.22. Строение некоторых сульфидов фосфора

приводит к имиду  $P_4(NMe)_6$ , также имеющему клеточное строение; он изоэлектронен и изоструктурен оксиду  $P_4O_6$  (см. рис. 14.21) [82].

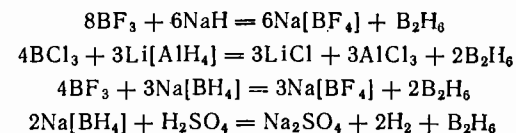
Химия соединений фосфора с серой значительно сложнее химии кислородных соединений фосфора [6]. Известен только один сульфид фосфора состава  $P_4S_{10}$ , изоэлектронный и изоструктурный с оксидом  $P_4O_{10}$ . Его получают из стехиометрических количеств фосфора и серы. Другие сульфиды фосфора не имеют аналогов среди оксидов. К ним относятся  $P_4S_3$ ,  $P_4S_7$  и  $P_4S_9$ , получаемые прямым синтезом, а также  $P_4S_5$ , получаемый окислением  $P_4S_3$  серой в  $CS_2$ . Их строение показано на рис. 14.22. Известен также сульфид  $P_4S_4$  с клеточным строением. Он существует в виде двух изомеров, которые синтезируют следующим образом [83]:



За исключением  $P_4S_9$ , эти сульфиды содержат связи P—P. Как и оксиды, все сульфиды можно рассматривать как производные тетраэдрического белого фосфора  $P_4$ .

Аналоги фосфора (As, Sb) образуют подобные же соединения, например оксиды  $As_4O_6$  и  $Sb_4O_6$  и сульфиды  $As_4S_6$  и  $As_4S_4$  — минерал реальгар (рис. 14.23).

**Бораны.** Мономерный боран  $BH_3$  при восстановлении галогенидов бора не образуется; в любых условиях получается его димер — диборан  $B_2H_6$  [84]:



Если даже  $BH_3$  и образуется как промежуточный продукт, то только в следовых количествах, поскольку константа равновесия реакции его димеризации порядка  $10^5$ , а энтальпия примерно —150 кДж/моль. Диборан  $B_2H_6$  — это простейшее из соединений с дефицитом электронов [85]. Строение его показано на рис. 14.24. Каждый атом бора имеет искаженное тетраэдрическое окружение из атомов водорода, двух концевых (H) и двух мостиковых (H\*). Мостиковые атомы водорода находятся несколько дальше от атомов бора; валентные углы H\*—B—H\* меньше, чем углы между связями B—H. Очевидно, что четыре концевые связи B—H — это двухцентровые  $\sigma$ -связи, образованные парами электронов ( $1e^-$  атома бора и  $1e^-$  атома водорода) в полном соответствии с методом ВС. Современное описание возникновения двух мостиковых связей B—H\*—B в молекуле диборана базируется на методе МО, где постулируется образование трехцентрковой двухэлектронной связи; отсюда следует формальный дефицит электронов в системе B—H\*—B ( $2e^-$  вместо  $3e^-$  при обычном трехцентровом связывании). Трехцентровое приближение требует формирования трех молекулярных орбиталей — связывающей, несвязывающей и разрыхляющей, из атомных  $1s$ -орбитали атома H\* и двух  $2p$ -орбиталей (или точнее

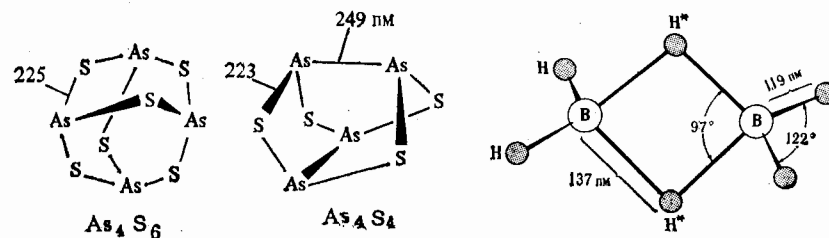


Рис. 14.23. Строение сульфидов мышьяка

Рис. 14.24. Строение диборана  $B_2H_6$



$sp^3$ -гибридных орбиталей) атомов В(1) и В(2). Соответствующие молекулярные волновые функции даются выражениями:

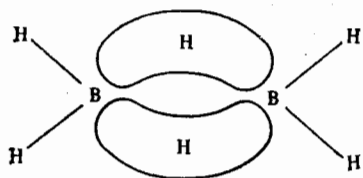
$$\Psi = 1/2\Phi_{B(1)} + 1/2\Phi_{B(2)} + 1/\sqrt{2}\Phi_{H^*}$$

$$\Psi^0 = 1/\sqrt{2}\Phi_{B(1)} - 1/\sqrt{2}\Phi_{B(2)}$$

$$\Psi^* = 1/2\Phi_{B(1)} + 1/2\Phi_{B(2)} - 1/\sqrt{2}\Phi_{H^*}$$

Схема комбинации атомных орбиталей  $\Phi_{B(1)}$ ,  $\Phi_{B(2)}$  и  $\Phi_{H^*}$ , граничные поверхности молекулярных орбиталей  $\Psi$ ,  $\Psi^0$  и  $\Psi^*$  и энергетическая диаграмма системы В—Н\*—В показаны на рис. 14.25.

Вторая мостиковая связь В—Н\*—В описывается подобным же образом. (Отметим, кстати, что если бы отсутствовали концевые атомы водорода, оставшиеся два электрона каждого атома В могли бы занять две  $\Psi^0$ -МО, однако это не привело бы к стабилизации молекулы  $B_2H_2$ , и действительно, такое соединение неизвестно.) В результате формирования мостиковых трехцентровых связей два фрагмента  $BH_3$  объединяются в прочную молекулу  $B_2H_6$ :



Помимо связей В—Н и В—Н\*—В в полиборанах и родственных соединениях важная роль отводится также двухцентровым двухэлектронным связям В—В (например, в таких галогенидах, как  $X_2B—BX_2$ ) и трехцентровым двухэлектронным связям

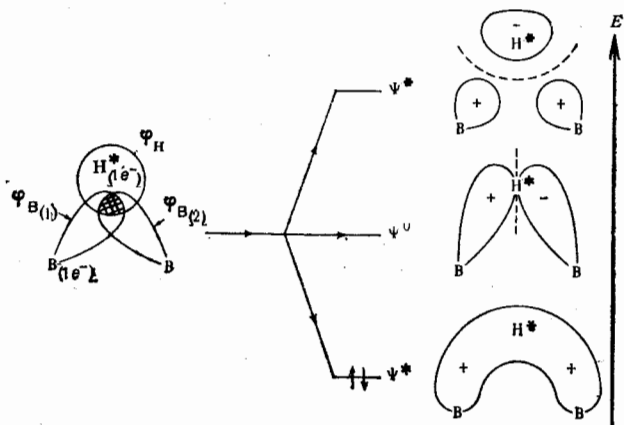


Рис. 14.25. Образование трехцентровой двухэлектронной связи В—Н\*—В и энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей

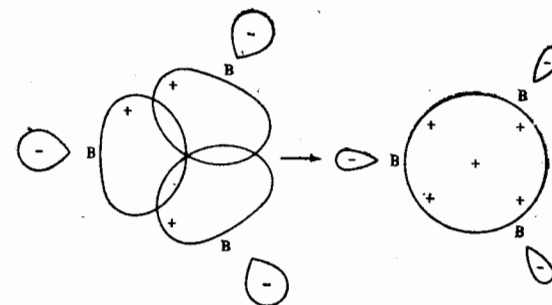
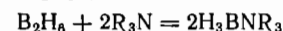


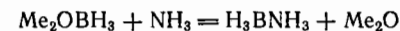
Рис. 14.26. Образование трехцентровой двухэлектронной связи В—В—В

В—В—В. Последние образуются аналогично связям В—Н\*—В (рис. 14.26) [85, 86].

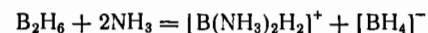
Перейдем к рассмотрению других соединений бора. Самые простые из них содержат тетрагидриборат(III)-ион\*  $[BH_4]^-$ . Хотя моноборан  $BH_3$  неустойчив, введение лиганда  $H^-$  — основания Льюиса, координационно насыщает атом бора и обеспечивает устойчивость частицы. Аналогично координируются другие основания Льюиса, например:



Аммиак вводится в подобные соединения другим путем:



поскольку прямое взаимодействие аммиака с дибораном в органических растворителях приводит к асимметричному расщеплению молекулы последнего (на фрагменты  $BH_2^+—BH_4^-$ ):



Асимметричное расщепление диборана типично для реакций с жесткими основаниями Льюиса малых размеров. Объемные основания (фосфины и др.) способствуют симметричному расщеплению молекулы диборана (на два фрагмента  $BH_3$ ).

При дегидрировании диборана образуются его высшие гомологи, например, тетраборан(10)  $B_4H_{10}$ . Строение его изображено на рис. 14.27. В дополнение к концевым связям В—Н и мостиковым связям В—Н\*—В это соединение содержит прямую связь В—В. Тетраборан(10) подвергается как симметричному, так и асимметричному расщеплению (рис. 14.28). Примерами

\* Систематическая номенклатура. В региональной номенклатуре ИЮПАК для соединений бора лиганд  $H^-$  вместо *гидридо* разрешается именовать *гидро*, т. е. в узкоспециальной литературе разрешается ион  $[BH_4]^-$  называть тетрагидриборат-ионом.

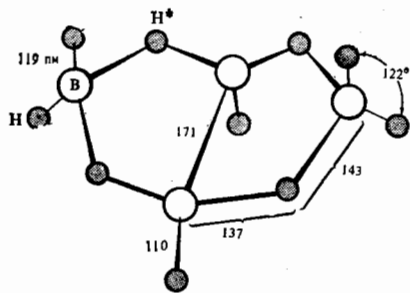
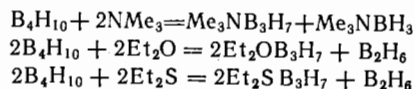
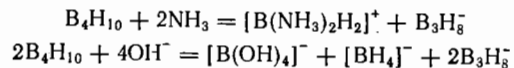


Рис. 14.27. Строение тетраборана (10)  $B_4H_{10}$  [87]

реакций, сопровождающихся симметричным расщеплением тетраборана (10) на фрагменты  $BH_3$  и  $B_3H_7$ , являются следующие:

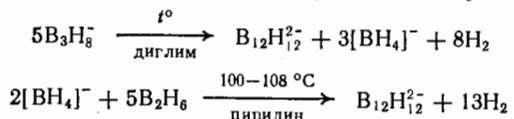


Жесткие основания Льюиса вызывают асимметричное расщепление тетраборана (10) на фрагменты  $BH_2^+$  и  $B_3H_8^-$ :



В последней реакции, как видно, вместо  $[BH_2(OH)_2]$  получается смесь тетрагидроксоборат (III)- и тетрагидридоборат (III)-ионов.

Рассмотрим теперь весьма сложный, но высокосимметричный ион  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Его можно синтезировать следующим образом:



Ион  $B_{12}H_{12}^{2-}$  имеет вид правильного икосаэдра  $[B_{12}]$  с присоединенными к нему атомами водорода (рис. 14.29, а). Икосаэдр  $[B_{12}]$  стабилизируется комбинированием двухцентровых связей В—В и трехцентровых В—В—В.

Кластер  $[B_{12}]$  имеет существенное значение в химии бора; сам бор в свободном виде и некоторые бориды неметаллов содержат дискретные икосаэдры  $[B_{12}]$ . Так,  $\alpha$ -В (триг.) состоит из слоев икосаэдров  $[B_{12}]$  с имеющимися внутри слоя дополнительными трехцентровыми связями В—В—В, а между слоями — связями В—В. Другая полиморфная модификация бора —

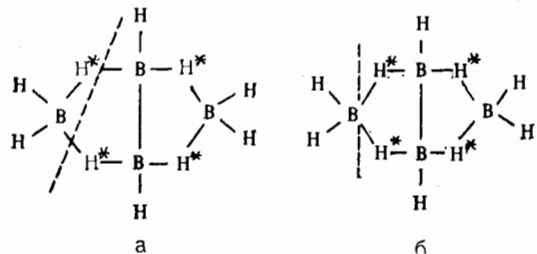


Рис. 14.28. Симметричное (а) и асимметричное (б) расщепление молекулы  $B_4H_{10}$

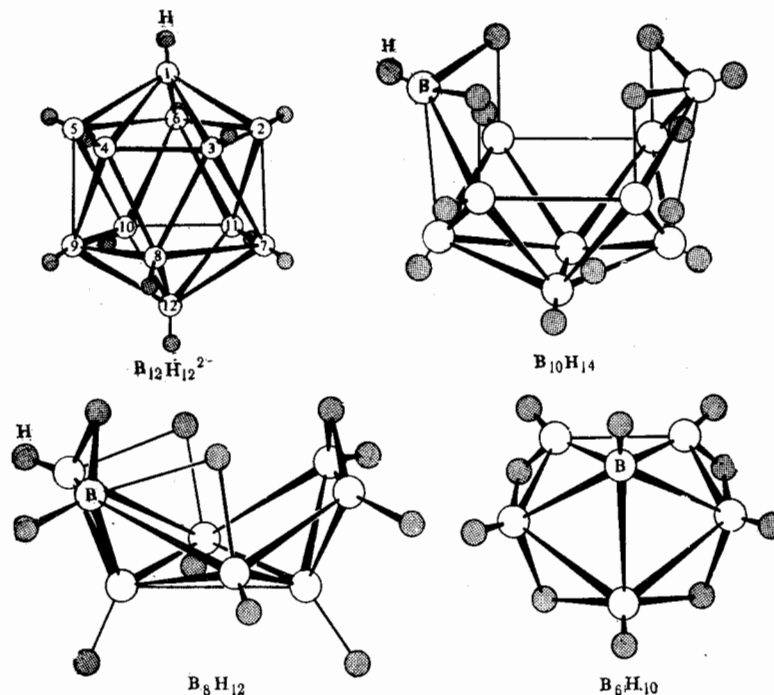


Рис. 14.29. Строение икосаэдрических соединений бора [87]

$\beta$ -В (триг.) состоит из двенадцати икосаэдров, расположенных икосаэдрически вокруг центральной частицы  $[B_{12}]$ , т. е. ее состав  $B_{12}(B_{12})_{12}$ . Третья модификация бора — В (тетр.) состоит, во-первых, из икосаэдров  $[B_{12}]$ , между которыми формируются связи В—В, а во-вторых, из одиночных атомов В, тетраэдрически координирующих четыре икосаэдра  $[B_{12}]$  (подробнее см. [87, 98]). Остовы некоторых боранов можно рассматривать как фрагменты икосаэдра  $[B_{12}]$  в ионе  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , в котором дополнительные атомы водорода используются для связывания. Например, декаборан (14)  $B_{10}H_{14}$  (см. рис. 14.29, б) — это остов  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , из которого удалены атомы В (1) и В (6), а разрушенные трехцентровые связи В—В—В насыщены атомами водорода до образования мостиковых связей В—Н\*—В.

Другие примеры боранов, являющихся фрагментами икосаэдров: гексаборан (10)  $B_6H_{10}$  (см. рис. 14.29, в) с остовом в виде пентагональной пирамиды после удаления шести атомов бора, пентаборан (11)  $B_5H_{11}$ , похожий на предыдущий (с потерей атома бора из центра основания пирамиды), октаборан (12)  $B_8H_{12}$ , образующийся при потере атомов В (1), В (2), В (5) и В (6) из икосаэдра (см. рис. 14.29, г) и нонаборан (15)  $B_9H_{15}$ . В дальнейшей экспериментальной работе обнаружилось, что икосаэдр

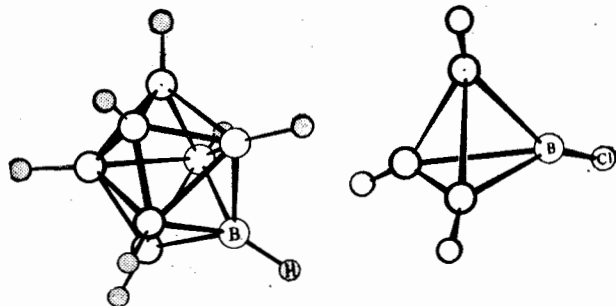


Рис. 14.30. Строение некоторых *клозо*-соединений

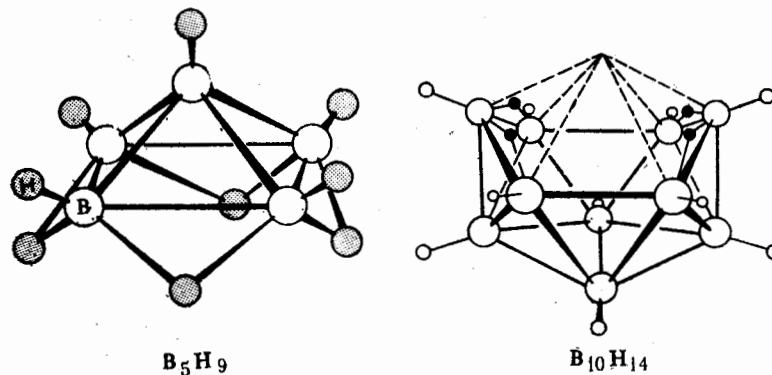


Рис. 14.31. Строение некоторых *нидо*-соединений

$[B_{12}]$  в ионе  $B_{12}H_{12}^{2-}$  — это просто верхний предел для ряда правильных дельтаэдров\*  $[B_n]$  в ионах  $B_nH_n^{2-}$  ( $n=6-12$ ), и тетраэдра  $[B_4]$  в  $B_4Cl_4$  (примеры  $B_8H_8^{2-}$  и  $B_4Cl_4$  — рис. 14.30).

Если в дельтаэдре заняты все вершины (т. е. полиэдр замкнутый), как в ионах  $B_nH_n^{2-}$ , то говорят, что образуется *клозо*-соединение типа «закрытая клетка».

Недавно предложена [89—91] корреляция строения боранов и их производных с числом электронов, участвующих в образовании связей в дельтаэдрическом остове. Так, для *клозо*-соединений  $B_nH_n^{2-}$  число электронов в остове равно  $2n + 2$ . Например, в  $B_{12}H_{12}^{2-}$  каждый атом бора один из своих трех валентных электронов затрачивает на связь В—Н, расположенную вне остова  $[B_{12}]$  (такие связи называют *экзо*-связями), и поэтому в образовании икосаэдра  $[B_{12}]$  участвуют 24 электрона от атомов бора ( $12 \times 2e^-$ ) и еще 2 электрона (заряд аниона); отсюда общая формула для расчета числа электронов записывается как  $2n + 2$ . Если удалить атом бора из одной вершины *клозо*-соединения, то «клетка» открывается и становится похожей на «гнездо», поэтому такие соединения называют *нидо*-соединениями (рис. 14.31). В *нидо*-соединениях  $2n + 4$  электронов в остове. Рассмотрим, например,  $B_5H_9$ . Пять атомов бора по одному электрону тратят на *экзо*-связи В—Н и вносят в остов по два электрона, а четыре остальных атома водорода вносят еще четыре электрона; всего будет 14 электронов, т. е. общая формула  $2n + 4$ . Строение  $B_5H_9$  отвечает квадратной пирамиде; остов  $[B_5]$  *нидо*-соединения получается из октаэдрического остова  $[B_6]$  соответствующего *клозо*-соединения. Дополнительные че-

тыре атома водорода образуют мостиковые связи вокруг открытых ребер формы типа «гнезда».

Если удалить два атома бора из *клозо*-соединения, то строение остова называют *арахно*-строением, так как оно напоминает паутину. С потерей атомов из двух вершин полиэдра остов становится еще более открытым, чем в случае *нидо*-соединений, а сходство с исходным *клозо*-строением — менее очевидным.

*Арахно*-соединениям, например пентаборану (11)  $B_5H_{11}$ , отвечает электронная формула остова  $2n + 6$ . В ряду *арахно*-соединений дополнительные атомы водорода образуют *эндо*-связи В—Н (находящиеся внутри остова), так же как и мостиковые связи. В дополнение к рядам *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-соединений может быть предложен ряд *гифо*-соединений (напоминающих структуру ткани) с числом электронов в остове  $2n + 8$ .

Строение *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-соединений и их взаимосвязь показаны на рис. 14.32. Диагональные линии соединяют *клозо*-соединения с образующимися из них *нидо*- и *арахно*-соединениями\*. Горизонтальные ряды представляют соединения, имеющие одинаковое число атомов бора, но отличающиеся общим числом электронов в остове. В немногих случаях переход от одного строения к другому по горизонтали может происходить с помощью окислительно-восстановительных реакций (см. ниже).

**Карбораны.** Атом углерода имеет на один электрон больше, чем атом бора, поэтому частица С—Н изоэлектронна с частицей В—Н. Замена атома бора в боране на атом углерода (с повышением заряда на единицу) не искажает изоэлектронность конечной и исходной частиц. В этом случае конечная частица называется карбораном. Соединение  $B_{10}C_2H_{12}$  изоэлектронно с

\* Дельтаэдр — это полиэдр с  $n$  вершинами и с поверхностью, состоящей из правильных равносторонних треугольников. Дельтаэдры от  $n = 4$  до  $n = 12$  — это тетраэдр ( $n = 4$ ), тригональная бипирамида (5), октаэдр (6), пентагональная бипирамида (7), додекаэдр (8), трехшапочная тригональная призма (9), двухшапочная квадратная антипризма (10), октаэдаэдр (11) и икосаэдр (12).

\* Показаны только *экзо*-атомы водорода. Число мостиковых и *эндо*-атомов водорода изменяется в зависимости от того, является ли частица нейтральной или анионной, содержит или нет она гетероатомы в своем составе (см. ниже), координирована ли она с основанием Льюиса и др.

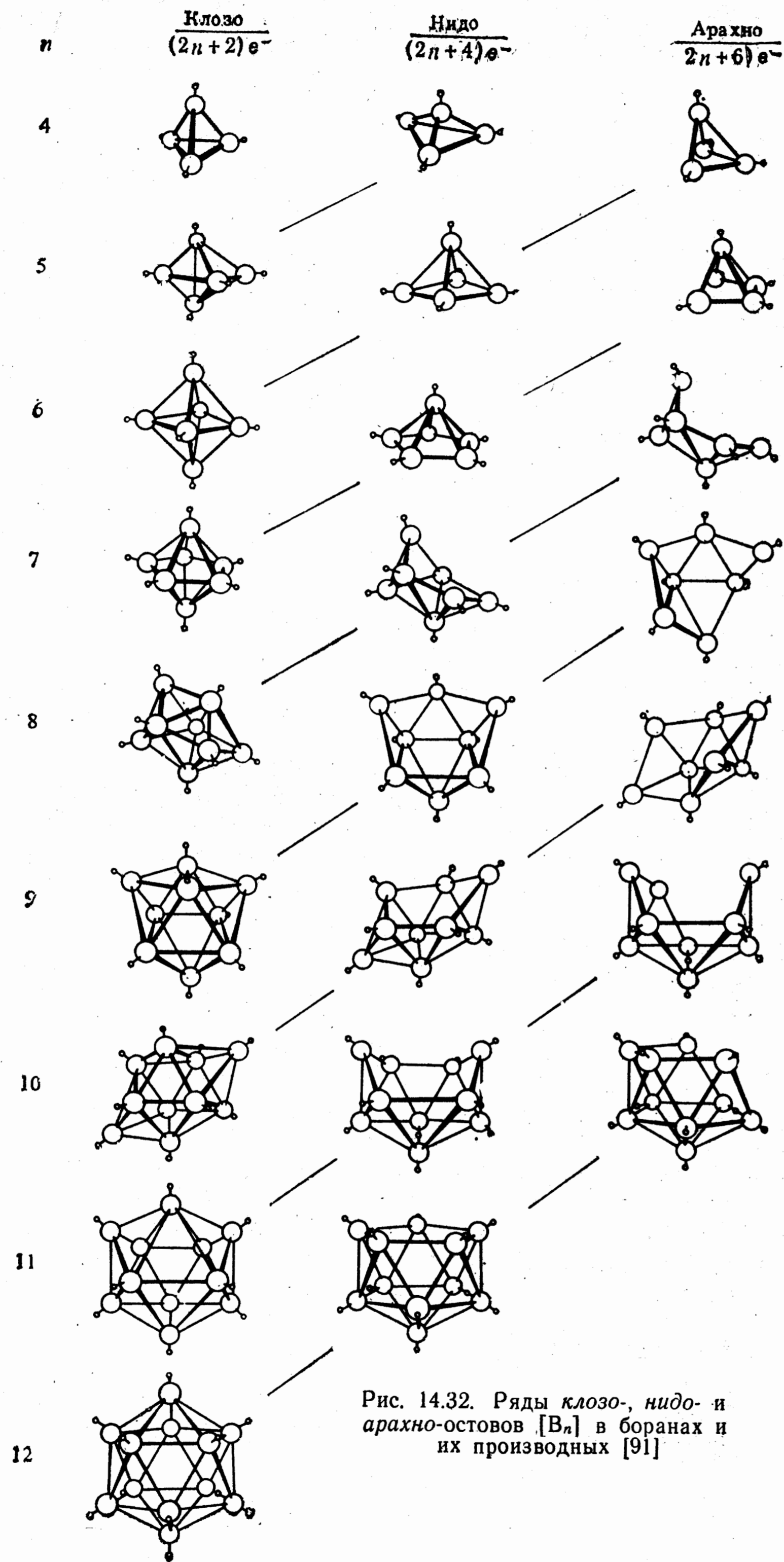
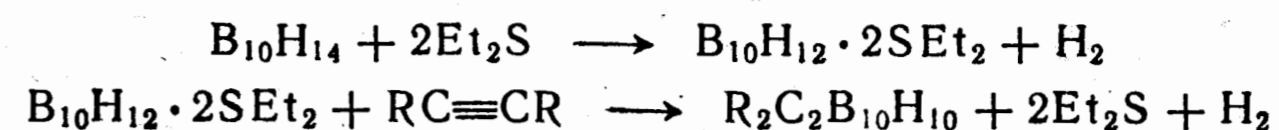


Рис. 14.32. Ряды клозо-, нидо- и арахно-остовов  $[B_n]$  в боранах и их производных [91]

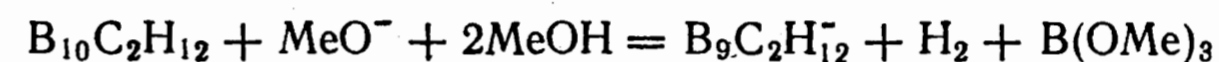
ионом  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ; его производные получают из декаборана в диэтилсульфиде как растворителе:



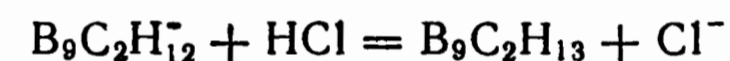
В этой реакции ацетилен может быть незамещенным ( $R=H$ ) или замещенным, причем во втором случае реакция проходит легче. Соединение  $B_{10}C_2H_{12}$  называют 1,2-дикарба-клозо-додекабораном (12), оно является орто-изомером. При нагревании до  $450^\circ C$  орто-изомер переходит в 1,7-(мета-, или нео-)изомер, а при  $620^\circ C$  — в 1,12-(пара-)изомер (рис. 14.33).

Другие дикарбораны получены из анионов  $B_nH_n^{2-}$  ( $n=5-10$ ). Известны также монокрбораны  $B_5CH_7$  и  $B_5CH_9$  [87, 92]. Карбораны подчиняются тем же электронным правилам, что и бораны (атом С отдает в остов три электрона), для них известно клозо-, нидо- и арахно-строение, например, клозо- $B_9C_2H_{11}$  и нидо- $B_9C_2H_{11}$  [93].

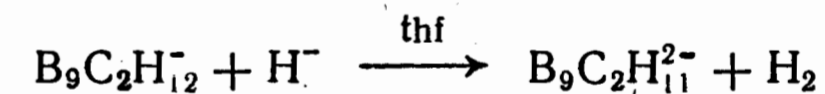
Сильное основание  $MeO^-$  реагирует с 1,2-дикарба-клозо-додекабораном (12) с отщеплением атома бора:



Полученный анион — сопряженное основание сильной кислоты, которая образуется при подкислении раствора:



Напротив, обработка раствора, содержащего  $B_9C_2H_{12}^-$ , сильным основанием — гидрид-ионом приводит к отщеплению протона:



Для иона  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  предложено специальное название — карболлид-ион, а лиганд  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  называют карболлил. Вероятное строение этого нидо-иона показано на рис. 14.34. Каждый из

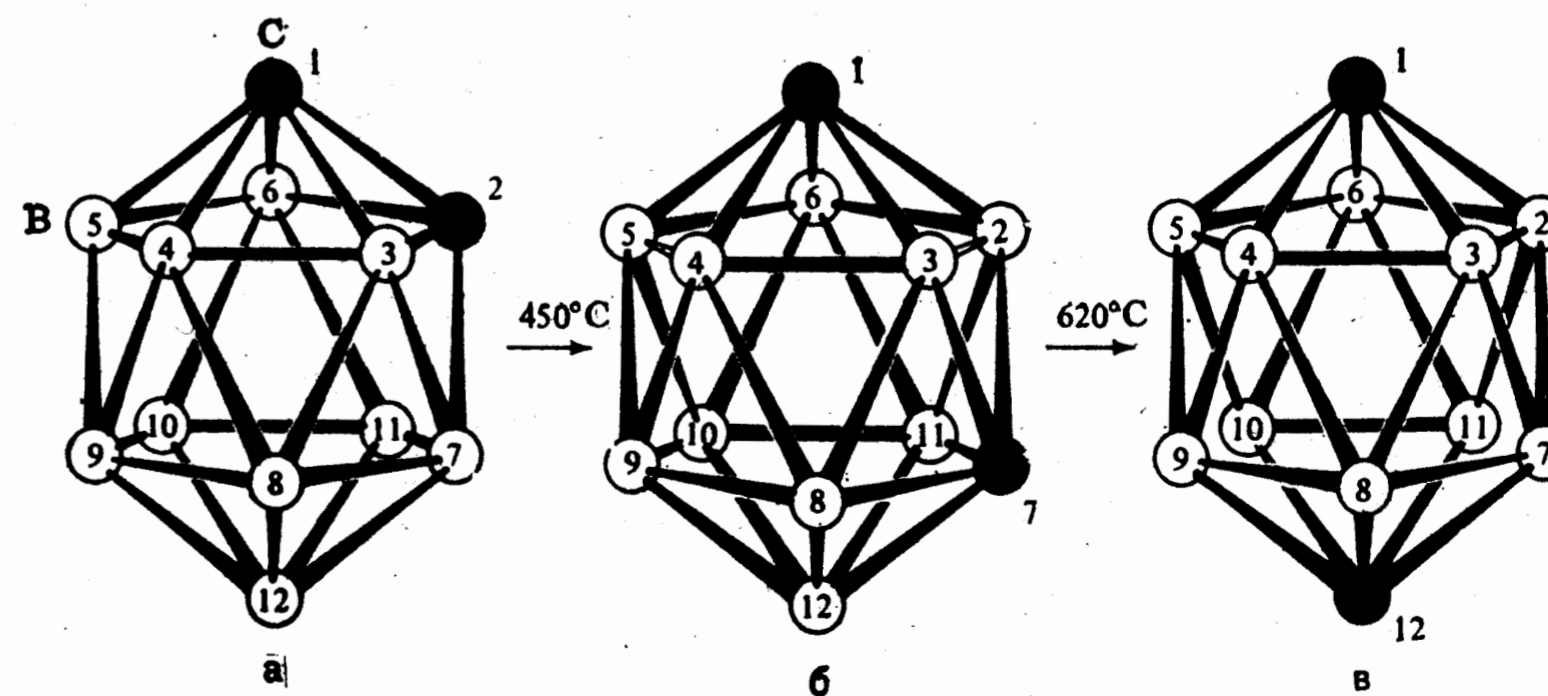


Рис. 14.33. Строение остовов 1,2- (а), 1,7- (б) и 1,12- (в) изомеров дикарба-клозо-додекаборана

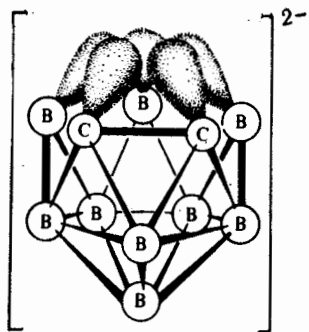
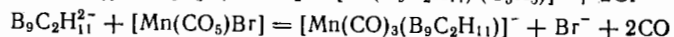
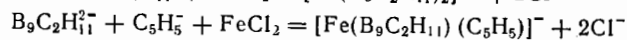
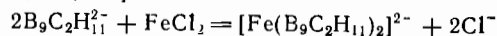


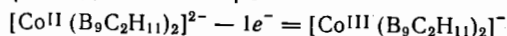
Рис. 14.34. Структура идио-иона  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  [94]

трех атомов бора и двух атомов углерода на открытой поверхности «гнезда» направляет свою орбиталь (условно  $sp^3$ -гибридную) к вершине, где в *клого*-соединении был атом бора. На этих орбиталях содержится в сумме шесть электронов. Поэтому они проявляют поразительное сходство с  $p$ -орбиталями в  $\pi$ -системе аниона  $C_5H_5^-$ , а ионы  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  и  $C_5H_5^-$  являются изоэлектронными.

Следовательно, первый из них должен, подобно циклопентадиенилу, выступать как  $\pi$ -лиганд в соединениях, аналогичных металлоценам. Синтезированы, например, следующие комплексы [87, 95, 96]:



Аналогично металлоценам, эти комплексы способны окисляться с потерей одного электрона:



Строение некоторых карболлил-комплексов показано на рис. 14.35. Отметим изоэлектронность комплексов  $[Fe(B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$  и  $[Fe(C_5H_5)_2]$ ,  $[M(B_9C_2H_{11})_2]^-$  и  $[M(C_5H_5)_2]^+$  ( $M = Fe^{III}$  или  $Co^{III}$ ).

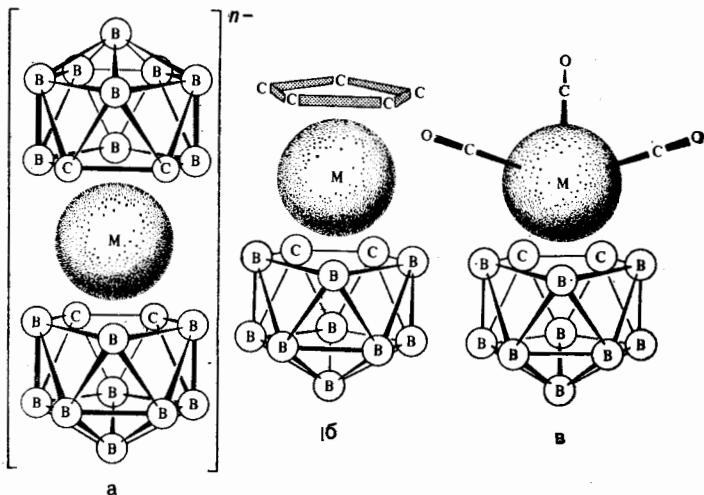


Рис. 14.35. Структура некоторых карболлил-комплексов:

$\alpha - [M(B_9C_2H_{11})_2]^{n-}$  ( $M = Fe, n = 1$  или  $2; M = Co, n = 1$ );  $\beta - [M(B_9C_2H_{11})(C_5H_5)]$  (заряд не указан),  $\gamma - [M(CO)_3(B_9C_2H_{11})]$  ( $M = Mn$  или  $Re$ ; заряд не указан) [94, 97]

## 14.4. КЛАСТЕРЫ МЕТАЛЛОВ

Димерная природа и наличие связи металл—металл были обнаружены в дихлориде диртути — каломели  $Hg_2Cl_2$  и других соединениях ртути(I) в начале XX века. За последние 20—25 лет широкое развитие получила химия кластерных соединений — многоядерных комплексных соединений со связями металл—металл. Ядро атомов металла в таких соединениях называют кластерным ядром, а сами комплексы — кластерами.

Кластеры металлов — это либо многоядерные карбонилы, нитрозилы и родственные соединения, описанные в разд. 13, либо галогенид-комплексы и комплексы с органическими лигандами. Им посвящен настоящий раздел [98—100].

Обычно связи  $M-M$  образуются металлами в низких степенях окисления, что позволяет рассматривать  $M-M$  как маленькие частицы металлических простых веществ. Связь в этих последних адекватно описывается зонной теорией, которая исходит из делокализации электронов по всей металлической решетке. Поэтому для трактовки природы связей в кластерах более подходит метод МО, также постулирующий делокализацию электронной плотности по всей частице.

Склонность атомов образовывать кластеры характерна для металлов с высокими значениями энергии атомизации и, следовательно, высокими температурами плавления и кипения, такими, как Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ni, Ta, W, Re, Os, Ir и Pt.

Необходимость низких степеней окисления металлов при образовании кластеров диктуется природой  $d$ -орбиталей. Размеры  $d$ -орбиталей обратно пропорциональны эффективному заряду ядра. Для стабилизации кластеров металлов необходимо иметь эффективное перекрывание  $d$ -орбиталей, а потому высокие заряды (высокие степени окисления) нежелательны. У переходных элементов 4 периода  $d$ -орбитали сравнительно малы по размерам, и даже при низких степенях окисления (+II или +III) не следует ожидать сильного перекрывания их и образования устойчивых кластеров.

**Двухъядерные кластеры.** Лучшее других изучены ионы  $[Re_2X_8]^{2-}$  ( $X = Cl$  или  $Br$ ). Их можно получить восстановлением перренат-ионов  $ReO_4^-$  с помощью  $H(PH_2O_2)$  в присутствии  $X^-$ . Для  $Re_2X_8^{2-}$  (рис. 14.36) характерна исключительно короткая связь  $Re-Re$  (224 пм), которая меньше, чем в металлическом рении (275 пм) и в  $[Re_3Cl_9]$  (248 пм). Другая особенность —

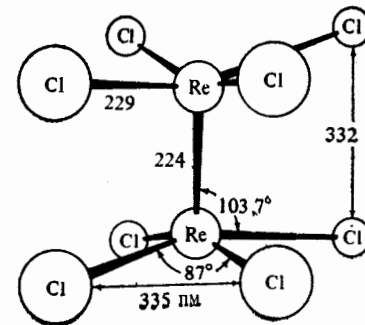


Рис. 14.36. Структура октахлордиренат-(III)-иона [101]



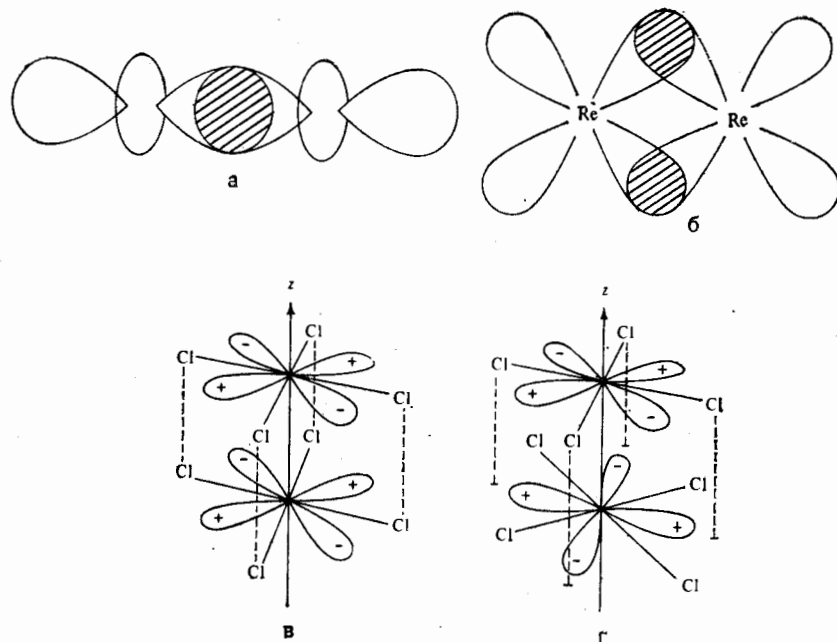


Рис. 14.37. Образование связи между атомами рения [102]:

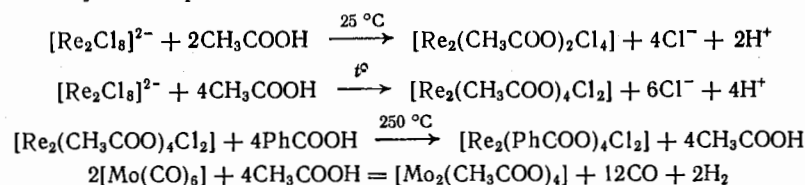
*a*— $\sigma$ -связь (перекрывание одной из  $d_{2^2}p_z$ -гибридных орбиталей каждого атома Re);  
*b*— $\pi$ -связь (за счет  $d_{xz}-d_{yz}$ -перекрывания  $d_{xz}$  или  $d_{yz}$ -орбиталей каждого атома Re);  
*в*— $\delta$ -связь (четырёхлепестковое перекрывание  $d_{xy}$ -орбиталей каждого атома Re при расположении атомов Cl одного над другим в группах  $[ReCl_4]$ ); *г*—отсутствие перекрывания  $d_{xy}$ -орбиталей (при несовпадении расположения атомов Cl)

это расположение атомов хлора одной группы  $[ReCl_4]$  непосредственно над другой, и даже ближе, чем атомы хлора одной группы. Поскольку короткая связь Re—Re приводит к тому, что атомы хлора находятся на расстоянии (332 пм), меньшем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов хлора (340—360 пм), резонно ожидать расположения атомов хлора в вершинах квадратной антипризмы, а не куба, что и наблюдается в действительности. Объяснение, по-видимому, заключается в следующем. Предположим, что ось  $z$ —это связь Re—Re. Каждый атом рения и связанные с ним четыре атома хлора образуют почти плоский квадрат (атом Re приподнят над плоскостью, где лежат четыре атома хлора, на 50 пм). Связи Re—Cl можно приближенно считать образованными  $dsp^2$ -гибридными орбиталями атома рения, использующими  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Орбитали  $d_{z^2}$  и  $p_z$  расположены вдоль линии связи и могут подвергаться гибридизации; одна из этих орбиталей направлена к другому атому рения, а вторая— в противоположную сторону. Первая может перекрываться с такой же орбиталью второго атома рения, при этом возникает  $\sigma$ -составляющая связи Re—Re (рис. 14.37, *a*);

в то время как вторая гибридная орбиталь будет несвязывающей\*. Орбитали  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  каждого атома рения не направлены к другому атому рения, и поэтому вступают в  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие (рис. 14.37, *b*), образуя две  $\pi$ -составляющие, одну— в плоскости  $xz$  и вторую— в плоскости  $yz$ . Четвертая составляющая связи Re—Re образуется при перекрывании оставшихся  $d_{xy}$ -орбиталей обоих атомов рения (рис. 14.37, *в*), причем перекрывание будет проходить по всем четырем «лепесткам»  $d$ -орбиталей ( $\delta$ -составляющая связи). При этом нетрудно заметить, что перекрывание возможно, если только атомы хлора находятся непосредственно друг над другом (ср. рис. 14.37, *в* и *г*). Итак, связь Re—Re является четверной, или квадрупольной ( $\sigma + 2\pi + \delta$ ), а атомы хлора должны находиться в вершинах куба.

Атом  $Re^{III}$  имеет электронную конфигурацию  $d^4$ . Связи Re—Cl можно считать образованными по донорно-акцепторному механизму ( $Cl^- \rightarrow Re^{3+}$ ). Поскольку четыре  $d$ -электрона каждого атома Re спарены с таковыми другого атома Re, то в целом комплекс будет диамагнитным.

Впоследствии было найдено много соединений, которые оказались сходными по строению с ионами  $[Re_2X_8]^{2-}$ . Это изоэлектронное соединение молибдена (II)  $(Mo_2Cl_8)^{4-}$ , а также различные карбоксилатные комплексы  $[Re_2(RCOO)_4X_2]$ ,  $[Re_2L_2(RCOO)_2X_4]$ ,  $[Mo_2(RCOO)_4]$  и др. Последние образуются по следующим реакциям:



Строение этих комплексов (рис. 14.38), очевидно, аналогично строению  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ; единственное отличие состоит в добавлении лигандов по несвязывающим орбиталям металла в  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ . Отсутствие лигандов в этих положениях в самом октахлоридиренат(III)-ионе, скорее всего, обусловлено стерическими факторами— крупными (по сравнению с атомами кислорода) галогенид-ионами в карбоксилатных группах. Валентные энергетические уровни для  $\sigma-\pi-\delta$ -связывания атомов Mo в  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$  представлены на рис. 14.39. Решение одноэлектронного уравнения Шрёдингера, полученное методом самосогласованного поля, дает контурные диаграммы распределения плотности для всех составляющих связи Mo—Mo (рис. 14.40). Экспериментальные данные по определению электронной плотности подтверждают наличие четверной связи Mo—Mo [104]. Полинг предложил интерпретацию этой связи в рамках метода ВС

\* Можно предположить и  $d^2sp^3$ -гибридизацию орбиталей атома Re; результат будет идентичным.



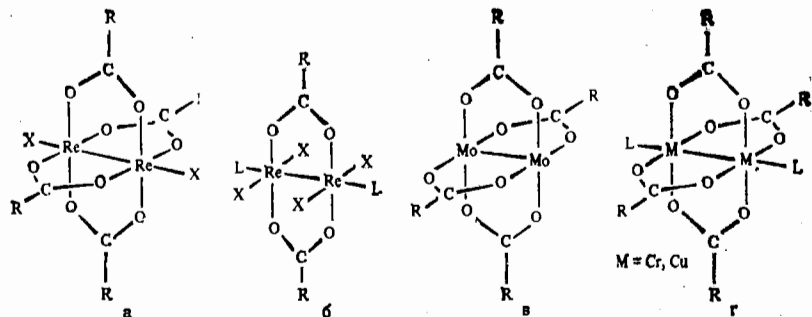


Рис. 14.38. Структура некоторых карбоксилатных кластеров металлов:  
 а —  $[\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{X}_2]$ ; где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  и длина связи  $\text{Re}-\text{Re}$  равна 220 пм;  
 б —  $[\text{Re}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})_2\text{X}_4]$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  и  $l_{\text{Re}-\text{Re}} = 220$  пм;  
 в —  $[\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4]$  ( $l_{\text{Mo}-\text{Mo}} = 210$  пм);  
 г —  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})_4]$ , где  $\text{M} = \text{Cr}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$  и  $l_{\text{M}-\text{M}} = 236$  (Cr), 264 пм (Cu)

(гибридные орбитали атомов Mo образуют четыре равноценные изогнутые связи [105]); длина связи Mo—Mo также совпадает с экспериментальным значением.

Согласно недавним определениям [98, 106, 107] экспериментальные значения энергии связи M—M равны 408 в  $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$ , 489 в  $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  и 305 кДж/моль в  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ . Слабость этих четверных связей по сравнению с кратными связями C—C может показаться необычной, но следует напомнить, что сравнение это некорректно из-за слишком большого различия в размерах атомов M и C. Конечно, малые атомы C обеспечивают лучшее перекрывание и высокую устойчивость кратной связи.

Среди переходных элементов 4 периода только  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Cr}^{\text{II}}$  образуют ацетатные комплексы со связями M—M (см. рис. 14.38, г). Они диамагнитны, но отличаются от комплексов более тяжелых металлов тем, что длина связи Cu—Cu в комплексах  $\text{Cu}^{\text{II}} (d^9)$  составляет 264 пм, что больше длины связи Cu—Cu в металлической меди (256 пм). По-видимому, связь Cu—Cu в этих соединениях — одинарная и слабая. В молекуле  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  длина связи Cr—Cr равна 236,2 пм [108], что значительно меньше длины связи в металлическом хrome (249,8 пм). Экспериментально определенная энергия связи Cr—Cr составляет около 45 кДж/моль, т. е. она более устойчива по сравнению со связью Cu—Cu [109]. Интересно, что в

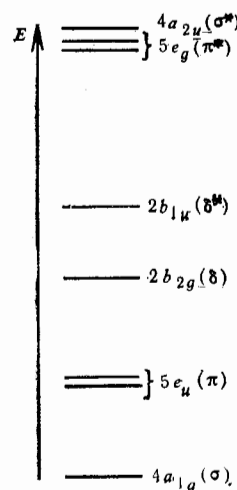


Рис. 14.39. Валентные энергетические уровни в  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ , отвечающие  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связыванию атомов молибдена [103]

соединениях со связями Cr—Cr длины этих связей изменяются в пределах 185—254 пм в зависимости от вида лигандов. Минимальные из них — кратчайшие из известных сегодня связей металл—металл. Кратные связи M—M для переходных элементов 5-го и 6-го периодов, напротив, изменяются при замене лигандов мало; длина связи Mo—Mo лежит в интервале 204—218 пм, а W—W — в интервале 216—230 пм [98—100]. Синтез комплексов  $\text{Cr}^{\text{II}}$  описан в [110, 111].

Известны также соединения технеция, подобные двухъядерным кластерам рения, соединения вольфрама, подобные кластерам молибдена, а также соединения со связями Cr—Mo. Синтезированы кластерные соединения, содержащие тройные и двойные связи M—M для железа и родия (рис. 14.41), а также ванадия [98—100, 112]. Недавно получены соединения с двойной связью W—W — нейтральные кластеры  $[\text{W}_2(\text{HR})_2(\text{OR})_4\text{Cl}_4]$ , так

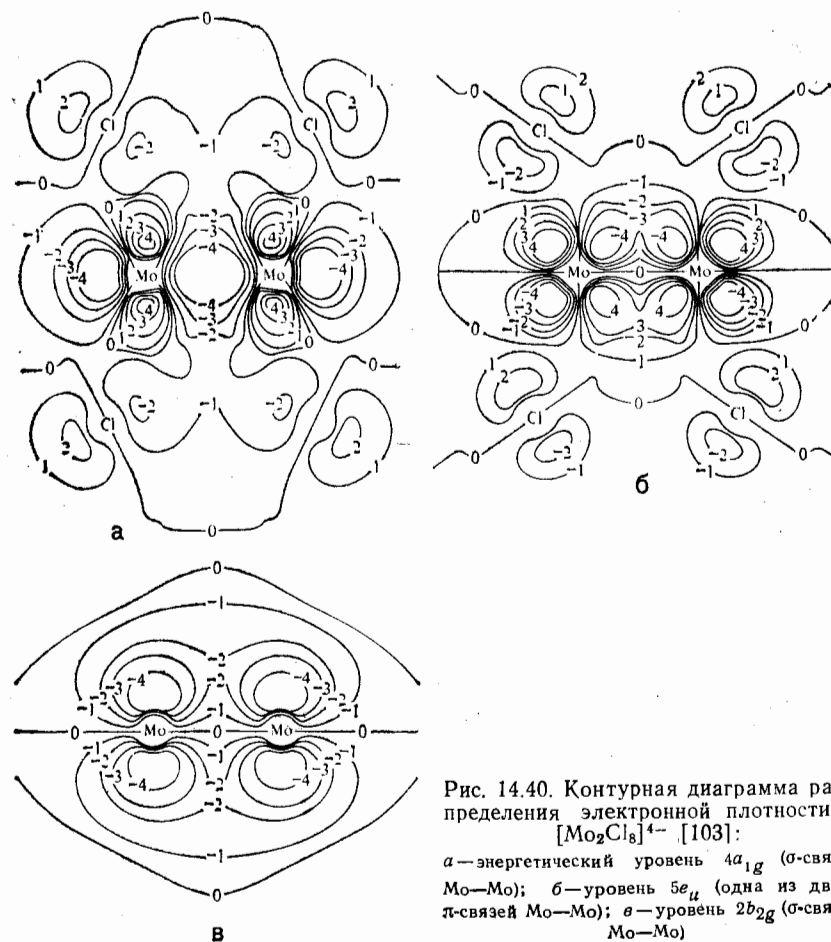


Рис. 14.40. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  [103]:  
 а — энергетический уровень  $4a_{1g}$  ( $\sigma$ -связь Mo—Mo); б — уровень  $5e_u$  (одна из двух  $\pi$ -связей Mo—Mo); в — уровень  $2b_{2g}$  ( $\sigma$ -связь Mo—Mo)

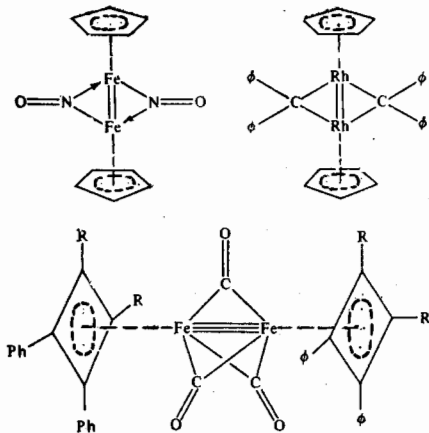
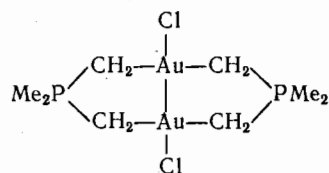


Рис. 14.41. Кластерные соединения железа и родия ( $R = \text{трет-Бу}$ )

что сейчас известны соединения вольфрама, в которых кратность связи  $W-W$  равна от 1 до 4 [113]. Упомянем также металлоорганическое соединение с одинарной связью золото—золото:



В этом соединении каждый атом золота находится в плоскоквадратном окружении донорных атомов лигандов (три связи) и второго атома золота [114].

**Трех- и четырехъядерные кластеры.** Самые известные примеры кластеров, содержащих три атома металла, — это производные тригалогенидов рения. Основная структурная единица их показана на рис. 14.42, *a*. Каждый атом рения связан непосредственно с двумя другими атомами рения связями металл—металл и косвенно — через мостиковый галогенид-ион. Кроме того, каждый атом рения координирует еще два галогенид-иона над и под плоскостью, в которой лежат три атома рения. В твердом состоянии галогениды имеют эту основную структурную единицу; дальнейшее связывание атомов рения через мостиковые атомы хлора приводит к полимерному строению (рис. 14.42, *б*). Растворение комплексных галогенидов в галогеноводородных кислотах ведет к образованию додекагалогенотриренат(III)-ионов  $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$  (рис. 14.42, *в*), в которых дополнительные галогенид-ионы расположены в свободных позициях, присутствующих в частице  $[\text{Re}_3\text{X}_9]$  (рис. 14.42, *a*). Другие лиганды также

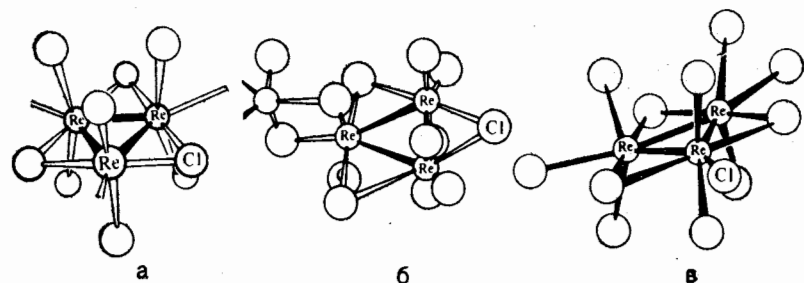


Рис. 14.42. Трехъядерные хлорокластеры  $\text{Re}^{\text{III}}$ :

*a* — структурная единица  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ ; *б* — полимерный  $\text{ReCl}_3$ ; *в* — ион  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  [115, 116]

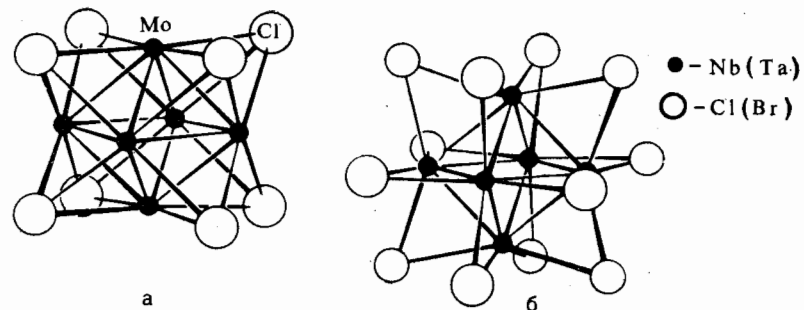
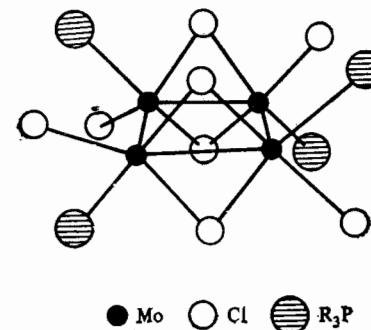


Рис. 14.43. Строение некоторых октаэдрических кластеров: *a* —  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ ; *б* —  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ , где  $M = \text{Nb, Ta}$  и  $X = \text{Cl, Br}$  [102]

могут координироваться в эти места. Кластерное ядро  $[\text{Re}]_3$  устойчиво во многих химических превращениях. Длина связи составляет 240—250 пм, что указывает на сильное связывание, хотя и меньшее, чем в  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ . Каждый из атомов Re в таком ядре предоставляет четыре электрона для образования связей  $\text{Re-Re}$ , кратность которых равна двум. Двухъядерные кластеры могут димеризоваться в реакции циклоприсоединения, образуя тетрамерные молекулы



● Mo ○ Cl ⊘  $\text{R}_3\text{P}$

Образующееся четырехчленное кластерное ядро — неплоское, в нем чередуются одинарные и тройные связи  $\text{Mo-Mo}$ , что вытекает из значений длин связей [98].

**Октаэдрические кластеры.** Кластеры, содержащие шесть атомов молибдена, ниобия или тантала, обнаружили более 30 лет назад. В некоторых кластерах октаэдр из шести атомов молибдена (II) координирует восемь хлорид-ионов, по одному на каждую грань октаэдра (рис. 14.43, *a*). Такое расположение обнаружено в  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ , формулу которого лучше записывать  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ . Микроокружение вокруг каждого атома молибдена представляет собой квадратную антипризму с четырьмя хлорид-ионами сверху и четырьмя атомами молибдена внизу. Атом  $\text{Mo}^{\text{II}}$  использует свои четыре электрона для образования четырех

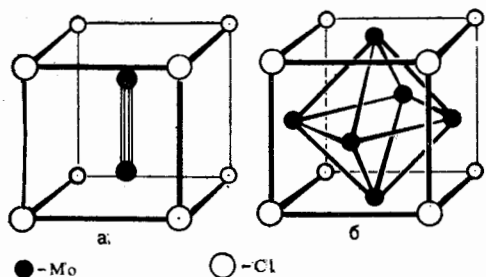
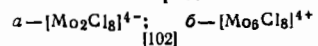


Рис. 14.44. Кластеры молибдена с кубическим окружением хлорид-ионов:



связей с соседними атомами молибдена и получает электроны от четырех хлорид-ионов.

Коттон указал, что металл в низшей степени окисления может при образовании кластеров формировать кратные связи, как в  $[Re_2X_8]^{2-}$ , или несколько одинарных связей, как в октаэдрических кластерах. Интересно, что для  $Mo^{II}$  возможны оба вида связывания в  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$  и  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ , которые включают кубическое расположение хлорид-ионов (рис. 14.44).

Другой вид октаэдрических кластеров включает октаэдр атомов металла, координирующий двенадцать галогенид-ионов вдоль ребер (рис. 14.43, б). Такие кластеры образуют ниобий и тантал. Здесь каждый атом металла окружен сильно искаженной квадратной призмой из четырех атомов металла и четырех атомов галогена. Эти соединения электронодефицитны в том же смысле, что и бораны, так как в них меньше пар электронов, чем молекулярных орбиталей, и поэтому порядок связи получается равным 0,67.

**Другие кластеры.** Имеется небольшая группа полиионов металлов:  $Bi_9^{5+}$ ;  $Ge_9^{2-}$ ;  $Ge_9^{4-}$ ;  $Sn_9^{4-}$ ;  $Pb_5^{4-}$ ;  $Pb_9^{4-}$  и  $Sb_7^{3-}$ . Они существуют в виде правильных полиэдров (рис. 14.45). Образуются такие ионы при химическом растворении их сплавов со щелочными металлами в аммиаке. Однако выделение их оказалось трудной задачей, поскольку существует равновесие сплав  $\rightleftharpoons$  соль. Их удалось выделить стабилизацией щелочного металла в виде криптанного комплекса  $[Na(crypt)^+]_2Pb_5$  и  $[Na(crypt)^+]_4Sn_9$ , которое снижает склонность к обратному переходу в сплав [117].

Необычны тройные халькогениды молибдена  $M_xMo_6X_8$  как по строению, так и по электрическим и магнитным свойствам.

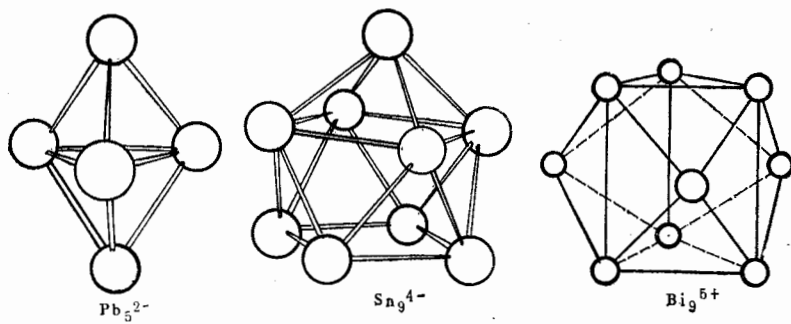


Рис. 14.45. Кластеры, содержащие только атомы металлов

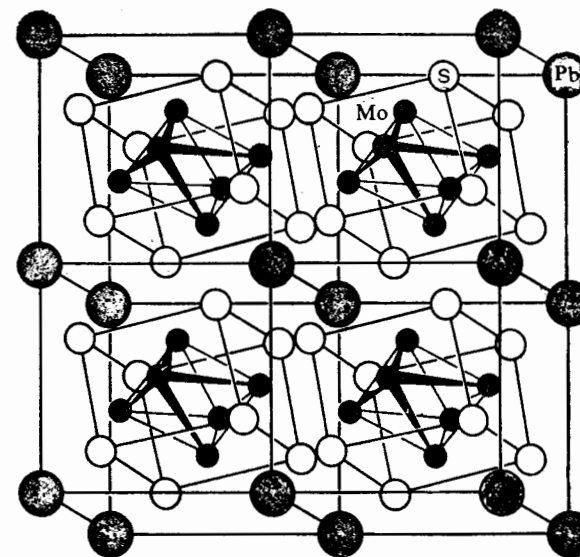


Рис. 14.46. Строение  $PbMo_6S_8$  [98]

Например,  $PbMo_6S_8$  является при температурах ниже 13,3 К сверхпроводником. Можно было бы ожидать, что его строение — октаэдрический кластер из атомов молибдена, окруженный кубически атомами серы, а вся группа  $[Mo_6S_8]$  окружена кубической решеткой атомов свинца. Однако в действительности внутренний куб  $[Mo_6S_8]$  повернут относительно решетки Pb (рис. 14.46). Оказалось, что этот поворот есть результат очень сильного отталкивания между отрицательно заряженными атомами серы (сульфид-ионами) одного куба  $S_8$  с соседним кубом  $[Mo_6S_8]$ . Поэтому если атомы свинца заменить на атомы более электроположительного элемента (например,  $Eu^{II}$ ), заряды на атомах серы возрастут, а вместе с тем увеличится и угол поворота [118, 119]. Поскольку считается, что сверхпроводимость зависит от степени перекрытия  $d$ -орбиталей молибдена, это свойство используют для выбора подходящих металлов [120].

Изучение подобных галогенидов в последнее десятилетие расширилось, и уже описано много интересных соединений [121, 122]. Например, изучено строение  $Sc(Sc_6Cl_{12})$ ; он состоит из дискретных кластеров  $[Sc_6Cl_{12}]$  и атомов  $Sc^{III}$  в октаэдрической пустоте кластера, подобного  $[Mo_6Cl_8]Cl_4$  (рис. 14.44, б) [123].

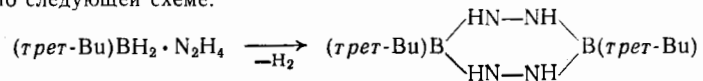
По синтезу и строению кластеров имеется современный обзор [100].

### Контрольные вопросы

14.1. Определите число изомеров для соединений  $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ,  $N_3P_3Ph_3(NHR)_3$  и  $N_4P_4Cl_6R_2$ .

14.2. Укажите наиболее вероятный продукт (или продукты) реакции между  $PCl_3$  и 1,1-диметилгидразином. Какими методами можно попытаться идентифицировать продукты реакции?

14.3. Можно ожидать, что нагревание аддукта (*трет*-Bu)  $\text{BH}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  протекает по следующей схеме:

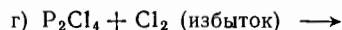
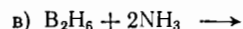
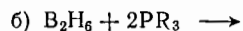


В действительности оказалось, что продукт имеет удвоенную молярную массу. Каково возможное строение такого продукта?

14.4. Обычно молекулы фосфазенов плоские, подобно производным бензола. Однако первые могут быть и объемными, а вторые — нет. Объясните этот факт (см. разд. 14.2).

14.5. Определите число изомеров у диметилборазина и сравните результат с числом изомеров у ксилола.

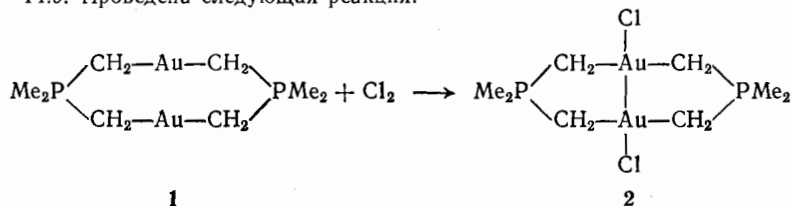
14.6. Составьте уравнения следующих реакций:



14.7. Установите геометрическую форму молекул  $\text{P}_2\text{I}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{BVC}_l_2$  и  $\text{PH}_2\text{P}(\text{H})\text{PH}_2$ .

14.8. Предположите, что образуется при взаимодействии пентаборана (II) с аммиаком, а также при замене аммиака на  $\text{F}_2\text{PNMe}_2$ .

14.9. Проведена следующая реакция:



Определите электронные конфигурации и знаки эффективных зарядов атома золота в соединениях 1 и 2. Укажите степени окисления золота в этих соединениях. По типу гибридизации предскажите правильные валентные углы связей  $\text{C}-\text{Au}-\text{C}$  в соединении 1, а также  $\text{C}-\text{Au}-\text{C}$ ,  $\text{Cl}-\text{Au}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{Au}-\text{Au}$  и  $\text{Cl}-\text{Au}-\text{Au}$  в соединении 2. Каким экспериментальным методом можно определить наличие связи  $\text{Au}-\text{Au}$  в соединении 2?

## 15. ХИМИЯ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЛОГЕНОВ

На первый взгляд может показаться странным совместное обсуждение химии галогенов и благородных газов. Первые включают чрезвычайно активный (в свободном виде) фтор, окисляющий практически все элементы и реагирующий со взрывом даже с такими устойчивыми соединениями, как вода, в то время как вторая группа элементов содержит инертные газы\* неон

\* Несколько названий предлагалось для элементов VIII А группы: инертные газы, аэрогены, благородные газы. Термин «инертные газы» неприменим к группе в целом (он отражает свойства неона и аргона, а не группы в це-

атом которого отличается от атома фтора на один протон и электрон) и аргон. В одном важном аспекте они, правда, очень похожи, а именно своими энергиями ионизации: для F 1681, Ne 2081, Ar 1520 кДж/моль, однако различаются по сродству к электрону\*. Часто говорят, что электроотрицательность благородных газов низка или вообще отсутствует, отождествляя ее при этом со сродством к электрону. Действительно, благородные газы не имеют отрицательных степеней окисления. Но с другой стороны, электроотрицательность определяет и стремление отдавать электроны, а это поведение благородных газов как группы элементов не является необычным. Энергии ионизации благородных газов высоки, но они способны образовывать соединения, т. е. химические связи с атомами других электроотрицательных элементов.

Атомы галогенов (за исключением фтора) проявляют как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства. Поскольку галогены сходны с благородными газами только в отношении отдачи электронов, этот общий аспект химии двух групп будет обсужден в начале главы, а затем уже будут рассмотрены различия в их свойствах, обусловленные способностью к присоединению электронов.

### 15.1. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

При изучении солнечного спектра в 1868 г. исследователи обнаружили существование на Солнце неизвестного элемента, который был назван гелием. В 1889 г. гелий был выделен при нагревании минерала клевеита, однако это открытие тогда не связали с первым. В 1894 г. Рэлей обратил внимание на различие плотностей химически полученного и атмосферного азота. Химически азот получали из различных оксидов азота, аммиака или других соединений. Атмосферный азот выделяли из воздуха после удаления из последнего кислорода, углекислого газа и водяного пара. Различие плотностей было небольшим (в третьей значащей цифре после запятой):  $1,2506 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> для химически полученного азота и  $1,2572 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> для атмосферного азота, но это наблюдение явилось очень важным и привело к открытию Рэлея и Рамзаем благородных газов. Их спор с другими учеными по поводу отношения теплоемкостей благородных газов ( $C_p/C_v = 1,66$ ) позволил установить их одноатомность\*\* и показал, как много значит определение плотности газа для его химической идентификации [1, 2].

Рамзай и Рэлей выделили отдельно все благородные газы, исключая радон, и обнаружили, что эти газы инертны ко всем обычным реагентам. Эти

лом), поскольку по крайней мере три элемента группы химически инертны. Термин «аэрогены» по звучанию подобен терминам галогены и халькогены, однако малопривычен. Термин «благородные газы» («благородный» имеет здесь тот же смысл, что и в названии «благородные металлы» такие, как золото и платина), вероятно, самое лучшее, поскольку передает малую реакционную способность этих элементов, а не отсутствие ее вовсе.

\* Можно было бы сравнивать благородные газы с металлами, основываясь на низком сродстве к электрону. Но поскольку принятие электронов в химических реакциях для них нехарактерно, то такое сравнение не имеет химического смысла.

\*\* На то, что газ должен быть одноатомным, указывает его энергия, включающая поступательную составляющую, но не включающая колебательную и вращательную составляющие (ср.  $C_p/C_v = 1,40, 1,36$  и  $1,32$  для  $\text{H}_2, \text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ ).

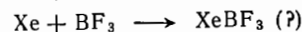
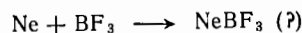
ученые также зафиксировали идентичность альфа-частиц и ионизированного гелия.

**Первые сведения о благородных газах.** Если через холодный раствор гидрохинона пропускать под давлением благородный газ X (Ar, Kr, Xe), то выделяются кристаллы приблизительного состава  $X \cdot 3 C_6H_4(OH)_2$ . Они представляют собой клатраты гидрохинона с атомами благородного газа, заполняющими большинство полостей\*. Известны также клатратные гидраты благородных газов состава  $8X \cdot 46H_2O$ . Эти соединения используют в качестве твердого источника благородных газов. (Любопытно влияние благородных газов на биологические объекты. Например, ксенон оказывает обезболивающее действие, хотя в этих условиях образование химических связей почти невозможно.)

Для обнаружения истинных химических соединений было предпринято исследование благородных газов как вероятных оснований Льюиса. Поскольку благородные газы изоэлектронны с галогенид-ионами, являющимися сильными основаниями Льюиса

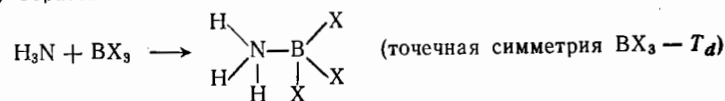


можно предположить существование следующих аддуктов:

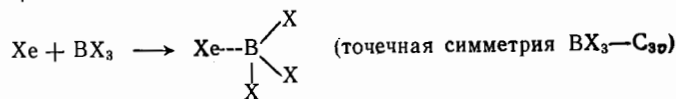


Изучение методом термического анализа растворов ксенона в трихлориде и в трибромиде бора\*\* показало, что взаимодействие отсутствует [3]. Аналогичный результат был получен из спектров комбинационного рассеяния этих смесей, оказавшихся идентичными спектрам чистых галогенидов бора. По колебательным спектрам удается обнаружить нарушение плоскостного строения галогенида бора, которое может появиться в результате проявления сил ковалентного и межмолекулярного связывания, например:

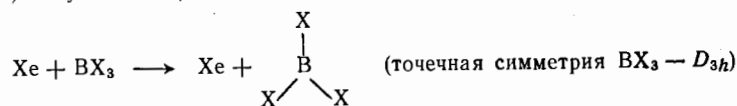
а) образование истинного соединения



б) образование гипотетического аддукта



в) отсутствие образования соединения

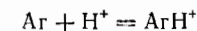
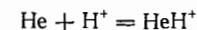


Благородные газы не образуют аддуктов, вероятно, оттого, что у них нет свойств, которые есть у галогенид-ионов, а именно отрицательного заряда и хорошей электронодонорной способности, в результате которой возможно взаимодействие по Маделунгу с положительным центром кислоты Льюиса, стабилизирующее продукт.

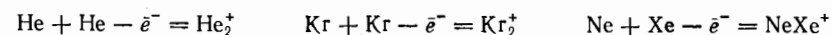
\* Атомы благородных газов заполняют полости на 67% (Ar), 67–74% (Kr) и 88% (Xe).

\*\* Благородные газы нерастворимы в трифториде бора и не взаимодействуют с ним. Поскольку  $BCl_3$  и  $BBr_3$  являются более сильными кислотами Льюиса, чем  $BF_3$ , было решено исследовать их взаимодействие с ксеноном.

Основные свойства благородных газов могут проявиться в реакциях



так как протон  $H^+$  (не путать с  $H_3O^+$ ) является самой сильной кислотой Льюиса. Образование таких соединений кажется вероятным и после рассмотрения энергетических диаграмм молекулярных ионов типа  $HeH^+$ , где порядок связи равен 1. Получено спектроскопическое подтверждение существования таких ионов, как  $HeH^+$  и  $ArH^+$ , в смесях водорода и благородных газов, пропущенных через газоразрядную трубку. Подобная реакция может иметь место и между атомами двух благородных газов; продукты — молекулярные ионы типа  $He_2^+$  с порядком связи 0,5:



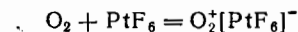
Попытки выделить соединения катионов  $HeH^+$  и  $He_2^+$  в виде солей состава  $HeH^+X^-$  оказались безуспешными, хотя электронное сродство у этих катионов выше, чем у галогенид-ионов; такие соли всегда самопроизвольно разлагались по реакциям



В других подобных газофазных реакциях ксенон ведет себя как нуклеофил, образуя катион метилксенона  $CH_3Xe^+$  [4]. Энергия связи  $C-Xe$  в этом ионе составляет  $180 \pm 30$  кДж/моль.

**Устойчивые соединения благородных газов.** Неудачные попытки окислить криптон и ксенон фтором в 30-х гг. XX века фактически приостановили исследования химии благородных газов, чему способствовало также распространение правила октета. Такое поклонение устойчивости октета тем более неожиданно, что соединения с расширенной валентной оболочкой были уже известны для большинства неметаллов\*.

В начале 60-х гг. Нейл Бартлетт изучал свойства чрезвычайно сильного окислителя — гексафторида платины, который при смешивании с кислородом отбирал один электрон у молекулы кислорода и давал гексафтороплатинат(V) диоксигенила:



Бартлетт заметил, что значение первой энергии ионизации молекулы кислорода (1180 кДж/моль) почти совпадает с таковой для ксенона (1170 кДж/моль). Кроме того, катион диоксигенила имеет приблизительно те же размеры, что и ион  $Xe^+$ , а поэтому энергии решеток соответствующих соединений должны быть близки. После смешения ксенона и гексафторида платины немедленно происходила реакция с образованием желтого осадка [5, 6]. Основываясь на объемах реагирующих газов, Бартлетт приписал продукту состав  $Xe^+[PtF_6]^-$ . Теперь установлено, что образуется продукт переменного состава  $Xe[PtF_6] + Xe[PtF_6]_2$ ,  $Xe[PtF_6]_x$  ( $1 < x < 2$ ) или  $FXe^+[PtF_6]^- + FXe^+[Pt_2F_{11}]^-$  [7]. При введении избытка инертного  $SF_6$  в качестве разбавителя

\* Все неметаллы (кроме элементов второго периода) в соединениях содержат на валентных оболочках от 10 до 14 электронов.

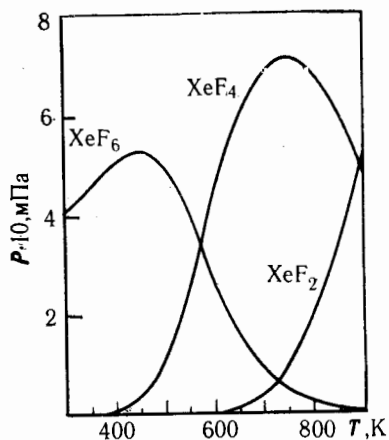


Рис. 15.1. Равновесное давление ( $p$ ) фторидов ксенона в зависимости от температуры [9].

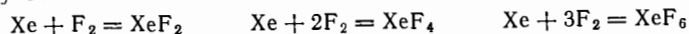
Начальные условия: 0,125 (Xe) и 1,225 моль/л ( $F_2$ ); при более высоких отношениях Xe :  $F_2$  количество  $XeF_6$  значительно уменьшается, а кривые для  $XeF_2$  и  $XeF_4$  сдвигаются влево

удалось выделить чистый  $Xe[PtF_6]$ . Так развеялся миф об инертности благородных газов.

Интересно отметить, что почти одновременно с Барлеттом несколько групп исследователей предположили возможность образования соединений благородных газов. Р. Хоппе в ФРГ анализировал энергии связи в подобных

соединениях неметаллов и пришел к выводу о существовании  $XeF_2$  и  $XeF_4$ , не попытавшись их синтезировать. Клиффорду и Цейленга в США удалось получить продукт состава  $Xe_2SiF_6$ , ведя синтез в аппаратуре из пирексного стекла, Минвайл из Окриджской лаборатории обнаружил отсутствие ксенона в газовой фазе над фторидным расплавом в топливном ядерном реакторе, хотя при расщеплении  $UF_4$  следовало ожидать появления как криптона (который наблюдался), так и ксенона. Теперь ясно, что ксенон образовывал фториды [8]. В течение последующего года было получено еще восемь соединений и выполнено много физических измерений [2].

**Фториды благородных газов.** Ксенон и фтор, активированные термически, фотохимически или другим образом реагируют между собой:



Главная трудность состоит в разделении, поскольку образуется смесь продуктов (рис. 15.1). Дифторид ксенона  $XeF_2$  может быть получен либо при быстром его отделении вымораживанием, либо при поддержании соотношения Xe/ $F_2$  достаточно большим. Образованию гексафторида ксенона  $XeF_6$  благоприятствует большой избыток фтора и низкие температуры, однако при этом образуется немного  $XeF_4$ , который нужно отделять. Наибольшую трудность представляет получение чистого тетрафторида ксенона, поскольку даже в оптимальных условиях параллельно образуются  $XeF_2$  и  $XeF_6$  [8, 10].

Химия криптона значительно беднее, чем ксенона. Известен дифторид криптона, а сведения о тетрафториде недостоверны. Радон должен реагировать даже лучше, чем ксенон, но его химия осложнена трудностью работы с соединениями очень высокой радиоактивности. Тем не менее установлено образование его соединений с фтором. Относительно недавно начато изучение химии радона в растворе.

Есть два распространенных подхода для объяснения природы связей в соединениях благородных газов. В первом из них (метод ВС) образование фторидов ксенона рассматривается на основе возбуждения валентной оболочки атома ксенона:  $Xe = [Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^6 \rightarrow Xe^* = [Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^{6-n} 5d^n$ , вследствие чего в  $XeF_2$  ( $n=1$ ) образуются две связи, в  $XeF_4$  ( $n=2$ ) — четыре связи и в  $XeF_6$  ( $n=3$ ) — шесть связей.

Предсказанное теорией Гиллеспи (теорией отталкивания электронных пар) строение фторидов ксенона (табл. 15.1) подтверждено экспериментально, так же как и для некоторых других соединений (рис. 15.2). В частности, она верно указала на невозможность существования формы правильного октаэдра для  $XeF_6$  (см. разд. 6.1) [2]. Возражение вызывает лишь требование о возбуждении электронов атома ксенона на  $5d$ -подуровень (для чего тратится не менее 1000 кДж/моль), не говоря уже о большой диффузности  $d$ -орбиталей.

Второй подход к объяснению связей в соединениях благородных газов — метод МО — постулирует образование трехцентровых орбиталей для четырех электронов. Рассмотрим линейную молекулу  $F-Xe-F$ . Атомная  $5p$ -орбиталь ксенона может частично перекрываться атомной орбиталью фтора, образуя связывающую, несвязывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали (рис. 15.3). Четыре валентных электрона ( $Xe_{5p^2} + F_{2p^1} + F_{2p^1}$ ) заполняют связывающую орбиталь и несвязывающую. Таким образом, трехцентровая связь распространяется на всю систему  $F-Xe-F$ . Вторая  $p$ -орбиталь (под прямым углом к первой) может давать вторую трехцентровую связь (в  $XeF_4$ ), а третья  $p$ -орбиталь — третью трехцентровую связь (в  $XeF_6$ ). Расположение  $p$ -орбиталей позволяет последовательно предсказать геометрию молекул:  $XeF_2$  — линейная,  $XeF_4$  — плоскочувратная и  $XeF_6$  — октаэдрическая. Выше мы видели, что  $XeF_6$  обладает строением искаженного октаэдра, но данный подход искажения не предсказывает. Однако снимается вопрос о промотировании валентных электронов на  $5d$ -подуровень.

Ряд изоэлектронных с  $XeF_6$  частиц (в общем виде  $MX_6$ ) ограничен. Анионы  $[SbBr_6]^{3-}$ ,  $[TeCl_6]^{2-}$  и  $[TeBr_6]^{2-}$  являются

Таблица 15.1. Строение фторидов ксенона, предсказанное по методу ВС

Вещество	Число электронных пар	Гибридизация	Предсказываемое строение *
$XeF_2$	5	$sp^3d$	Линейное (незавершенная тригональная бипирамида)
$XeF_4$	6	$sp^3d$	Плоский квадрат (незавершенный октаэдр)
$XeF_6$	7	$sp^3d$	Искаженный октаэдр (незавершенная пентагональная бипирамида или незавершенный одношапочный октаэдр)

\* Указано расположение атомов без учета и с учетом (в скобках) неподеленных электронных пар.



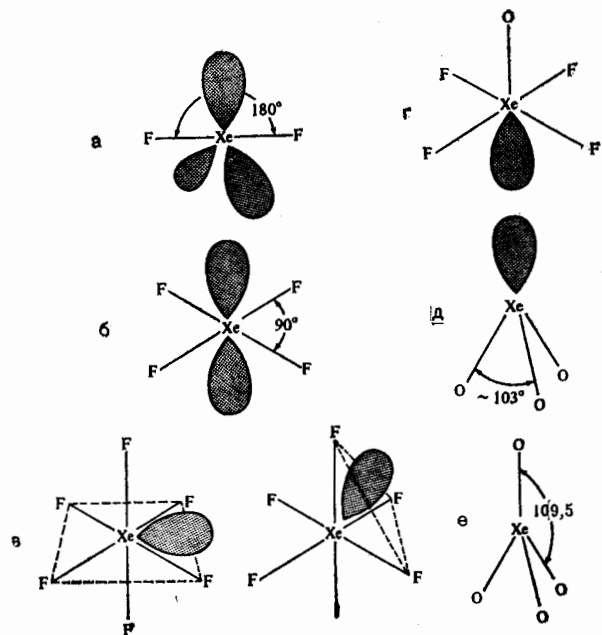


Рис. 15.2. Строение молекул некоторых соединений ксенона по теории Гиллеспи [11] (значения всех валентных углов — экспериментальные):

*a* — XeF<sub>2</sub>, линейная молекула, три неподеленные пары направлены к вершинам экваториального треугольника незавершенной тригональной бипирамиды; *б* — XeF<sub>4</sub>, плоскочетырехугольная молекула, две неподеленные пары направлены к осевым позициям незавершенного октаэдра; *в* — XeF<sub>6</sub>, молекула в форме искаженного октаэдра, одна неподеленная пара направлена либо к экваториальной позиции незавершенной пентагональной бипирамиды (слева), либо к центру одной из граней незавершенного одношапочного октаэдра; *г* — XeOF<sub>4</sub>, молекула в форме квадратной пирамиды, одна неподеленная пара направлена к осевой позиции незавершенного октаэдра; *д* — XeO<sub>3</sub>, молекула в форме тригональной пирамиды, одна неподеленная пара направлена к вершине незавершенного тетраэдра; *е* — XeO<sub>4</sub>, тетраэдрическая молекула

октаэдрическими, а [IF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и XeF<sub>6</sub> нет, хотя их точное строение неизвестно. Гептафторид иода IF<sub>7</sub> и гептафторид рения ReF<sub>7</sub> могут рассматриваться как изоэлектронные с MF<sub>6</sub>, поскольку они имеют на валентной оболочке по 14 электронов и примерно равные стерические возможности. Их строение отвечает пентагональной бипирамиде (см. рис. 6.12).

Строение в виде правильного октаэдра было предсказано выше на основе упрощенного метода молекулярных орбиталей; для более точных прогнозов необходимо учитывать делокализацию молекулярных орбиталей. Бартелл и др. изучили эту проблему с учетом делокализации и показали, что полученные ими результаты согласуются с данными метода валентных связей [12—17].

И все-таки молекулярное строение XeF<sub>6</sub> окончательно не установлено. Твердый XeF<sub>6</sub> имеет ионное строение: (XeF<sub>5</sub><sup>+</sup>)(F<sup>-</sup>). У иона XeF<sub>5</sub><sup>+</sup> имеется пять связывающих пар и одна несвязывающая, что соответствует строению в виде квадратной пира-

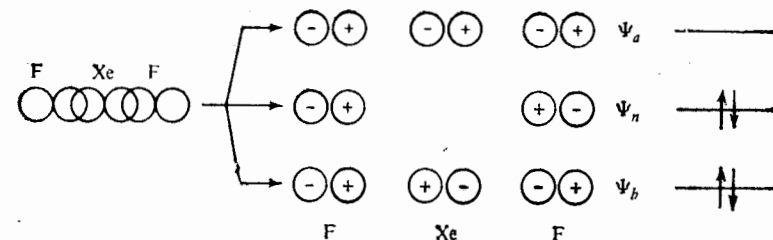


Рис. 15.3. Диаграмма молекулярных орбиталей для трехцентральной связи в молекулах F—Xe—F

миды с неподеленной парой, направленной к осевой позиции незавершенного октаэдра [18].

В газовой фазе, однако, строение другое. Исследование методом дифракции электронов показало, что молекула является слегка искаженным октаэдром [19], дипольный момент которой весьма мал [20, 21]. Это искажение, скорее, имеет статическую природу, а не обусловлено быстрым переходом стереохимически неустойчивой молекулы из одной конфигурации в другую, как было общепринято до сих пор [22, 23].

Гиллеспи обсуждал использование теории отталкивания электронных пар в применении к чисто октаэдрическим частицам [SbBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, в которых следует учитывать взаимодействие больших галогенидных лигандов (расстояние Br—Br приблизительно равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, и 7-координационное строение с неподеленной парой электронов в многограннике невозможно) [24]. По-видимому, неподеленная пара электронов располагается на негибридной s-орбитали под валентной оболочкой, отчего она стерически неактивна. Большая длина связи в [TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (275 пм) по сравнению с суммой ковалентных радиусов (250 пм) соответствует этой интерпретации, как и порядок связи, меньший единицы для трехцентральной связи. Не исключено также, что у фторидов MF<sub>6</sub> неподеленная пара электронов расположена ближе к валентной оболочке, хотя и в меньшей степени, чем у четырех- и пятикоординационных молекул, вследствие чего в их геометрии проявляются меньшие искажения, чем предсказывает теория.

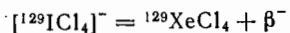
Энергетическая прочность некоторых типичных связей ксенона приведена ниже:

Соединение	XeF <sub>2</sub> , XeF <sub>4</sub> XeF <sub>6</sub>	XeO <sub>3</sub>	KrF <sub>2</sub>
Связь	Xe—F	Xe—O	Kr—F
Энергия связи, кДж/моль	130 ± 4	84	50

Барлетт показал, что эти значения соответствуют полученным экстраполяцией энергиям известных связей в родственных соединениях [6]\*.

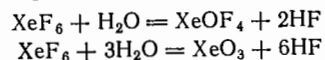
\* Интересно, что Барлетт не использовал изоэлектронные серии. Кроме того, хотя экстраполяцией получены сопоставимые значения для XeO<sub>3</sub> и XeF<sub>6</sub>, энергия для KrF<sub>2</sub> слишком завышена.

**Другие соединения благородных газов.** Попытки получить устойчивые хлориды ксенона были не очень удачными. Идентифицированы два хлорида, но вследствие нестабильности их исследовали в матрице. Радиоактивный распад  $^{129}\text{I}$  в  $\text{K}[\text{ICl}_4]$

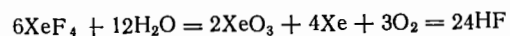


использовали для получения тетрахлорида ксенона, охарактеризованного методом мессбауэровской спектроскопии по  $\gamma$ -излучению конечного возбужденного состояния. При пропускании через смесь ксенона и хлора микроволнового разряда и быстром охлаждении до 20 К на подложке из CsI обнаружен  $\text{XeCl}_2$  по ИК-спектру.

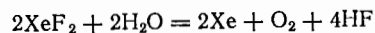
При гидролизе гексафторида ксенона получается тетрафторид-оксид ксенона и триоксид ксенона:



Тетрафторид ксенона диспропорционирует в воде по уравнению



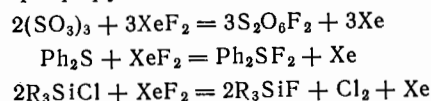
а дифторид ксенона восстанавливается до ксенона:



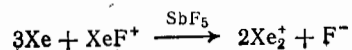
Дифторид-диоксид ксенона образуется по реакции



Обсудим эти реакции в рамках кислотно-основных определений Лукаса и Флуда (см. разд. 8.1). В приведенных примерах фториды ксенона являются акцепторами оксид-иона и в то же время донорами фторид-иона. Это можно отразить шкалой относительной кислотности:  $\text{XeF}_6 > \text{XeO}_2\text{F}_4 > \text{XeO}_3\text{F}_2 > \text{XeO}_4 > \text{XeOF}_4 > \text{XeF}_4 > \text{XeO}_2\text{F}_2 > \text{XeO}_3 > \text{XeF}_2$ ; данная кислота (донор фторид-иона) может реагировать с основанием, стоящим далее в этом ряду, с образованием промежуточной кислоты. Видно, что  $\text{XeF}_6$  — самый сильный донор фторид-ионов, а  $\text{XeF}_2$  — самый слабый; если вместо  $\text{XeF}_6$  использовать  $\text{XeF}_4$ , реакция пойдет более медленно [25]. Поэтому фториды ксенона используются как фторирующие агенты:



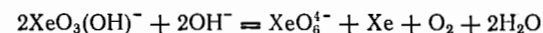
Интересно образование катиона  $\text{Xe}_2^+$  в растворе фторида сурьмы(V), обнаруженное при восстановлении  $\text{XeF}_2$  [26], например, свинцом, ртутью, трифторидом фосфора, оксидом свинца(II), триоксидом мышьяка, диоксидом серы, монооксидом углерода, диоксидом кремния, водой. Удивительно, что в этой реакции даже ксенон может играть роль восстановителя [27]:



В то же время эту реакцию можно интерпретировать как кислотно-основную (вместо окислительно-восстановительной): основание — атом ксенона, подвергающийся нуклеофильной атаке кислоты — катиона фтороксенона(1+) с образованием катиона диксенона(1+).

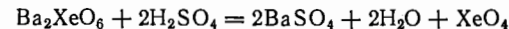
Триоксид ксенона  $\text{XeO}_3$  — эндотермическое соединение, которое мгновенно взрывается при незначительном нагревании, но в воде растворяется без разложения. Этот оксид проявляет сильные окислительные свойства, а в растворе — еще и кислотные свойства (слабая ксеноновая кислота). При увеличении pH раствора образуется анион  $\text{XeO}_3(\text{OH})^-$  и удалось выделить соли щелочных элементов  $\text{M}\text{H}\text{XeO}_4$  [28].

Анион  $\text{XeO}_3(\text{OH})^-$  диспропорционирует в щелочном растворе с образованием гексаоксоксенонат(VIII)-ионов:



Соединения  $\text{Xe}^{\text{VI}}$  в растворе можно окислить до соединений  $\text{Xe}^{\text{VIII}}$  озоном. Твердые  $\text{M}_4\text{XeO}_6$  малорастворимы в воде и являются самыми устойчивыми среди соединений ксенона с кислородом; они разлагаются при нагревании до 200 °С. Рентгеноструктурное изучение показало, что они содержат октаэдры  $\text{XeO}_6^{4-}$ , которые существуют и в водном растворе, где возможно их протонирование до  $\text{H}\text{XeO}_6^{3-}$  [28].

Обработкой солей  $\text{M}_4\text{XeO}_6$  концентрированной серной кислотой получают тетраоксид ксенона:



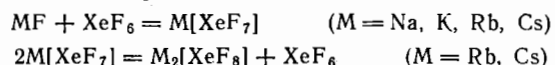
Этот оксид — наиболее летучее из соединений ксенона, давление его пара равно 3300 Па при 0 °С. Строение молекулы — тетраэдрическое, подобное строению изоэлектронного иона  $\text{IO}_4^-$ .

Кислородные соединения ксенона весьма сильные окислители в кислотной среде, что видно из следующих значений окислительно-восстановительных потенциалов:  $\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3$  2,3—3,0 В;  $\text{XeO}_3/\text{Xe}$  1,8—2,1 В.

Ксенон образует устойчивые соединения только с самыми электроотрицательными элементами — фтором ( $\chi = 4,0$ ) и кислородом ( $\chi = 3,5$ ), а также с группами, содержащими эти элементы, например  $\text{SeOF}_5^-$  и  $\text{TeOF}_5^-$ . Достаточно устойчивые связи образует ксенон с хлором ( $\chi = 3,0$ ) и с азотом ( $\chi = 3,0$ ). Известен бис(трифторметил)ксенон  $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$  ( $\chi_{\text{CF}_3} = 3,3$ ), разлагающийся в течение нескольких минут. Наименее электроотрицательный элемент, способный образовывать связи  $\text{Xe}-\text{X}$ , — это бор ( $\chi = 2,0$ ), присутствующий в  $\text{F}-\text{Xe}-\text{BF}_2$  — продукте реакции ксенона с тетрафтороборатом(III) диоксигенила; имеются, однако, некоторые сомнения относительно состава продукта — не содержит ли он кислород [7]. Даже если связь  $\text{Xe}-\text{BF}_2$  будет обнаружена, это не удивительно, поскольку

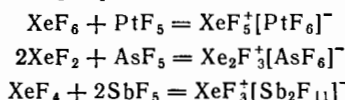
присутствие двух электроотрицательных атомов фтора повышает электроотрицательность всей группы до 3,0 [29].

Гексафторид ксенона может также играть роль кислоты Льюиса. Он реагирует с фторидами щелочных элементов, образуя анион с координационным числом 7, который склонен переходить в восьмикордационное соединение:

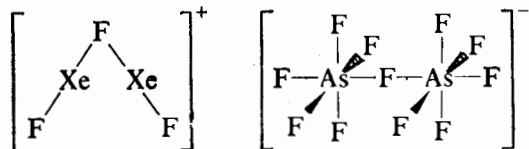


Октафтороксенонаты (VI) — самые устойчивые из соединений ксенона; они не разлагаются до 400 °С [30, 31]. Анионы имеют строение квадратной антипризмы [32]. Как и в случае  $XeF_6$ , анион  $[XeF_8]^{2-}$  имеет стереохимически активную неподеленную пару электронов, которая снижает симметрию. Если теория Гиллеспи о стерическом насыщении верна, то присутствие восьми лигандов может сделать неподеленную пару электронов на *s*-орбитали инертной.

Гексафторид ксенона может также быть донором фторид-ионов. Сильные кислоты Льюиса, реагируя с фторидами ксенона, дают соединения, в которых между анионами и катионами могут образовываться фторидные мостики:

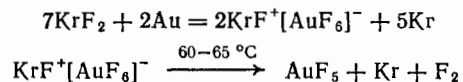


Даже соединения с простой стехиометрией могут оказаться сложными комплексами, например,  $XeF_2 \cdot AsF_5$  имеет следующее строение:



Соединения Бартлетта (см. выше), еще не полностью изучены, но, по-видимому, тоже относятся к тому же типу.

Дифторид криптона образует аналогичные соединения:  $KrF^+[SbF_6]^-$ ,  $KrF^+[Sb_2F_{11}]^-$  и  $Kr_2F_3^+[SbF_6]^-$ ; они вместе с исходным  $KrF_2$  являются единственными известными соединениями криптона [33]. Дифторид криптона оказывается чрезвычайно полезным фторирующим реагентом, так как он более экзотермичен (50 кДж/моль), чем фтор. Это можно использовать для получения металлов с необычными степенями окисления [34]:



Радон — самый тяжелый благородный газ; он имеет очень низкую энергию ионизации (1030 кДж/моль) и должен обла-

Таблица 15.2. Энергия связи в интергалогенных соединениях (кДж/моль) \*

$XY_n$	I—F	Br—F	Cl—F	I—Cl	Br—Cl	I—Br	$X_2$	$X—X$
XY	277,8	249,4	248,9	207,9	215,9	175,3	$F_2$	154,8
$XY_3$	≈ 272	201,2	172,4	—	—	—	$Cl_2$	239,7
$XY_5$	267,8	187,0	≈ 142	—	—	—	$Br_2$	190,16
$XY_7$	231,0	—	—	—	—	—	$I_2$	148,95
$\Delta\chi^{**}$	1,38	1,28	0,95	0,43	0,33	0,10	$\Delta\chi$	0

\* По данным Приложения 3.

\*\* Разность значений электроотрицательности галогенов  $\Delta\chi = \chi_Y - \chi_X$  — по данным табл. 4.5.

дать наибольшей химической активностью. Радиоактивность этого элемента, с одной стороны, мешает экспериментам с ним, а с другой — позволяет детектировать образование соединений с помощью  $\gamma$ -излучения изотопа  $^{214}Bi$  — одного из продуктов распада \*. Обнаружено, что при нагревании смеси радона и фтора могут образовываться нелетучие продукты, возможно, ионные фториды радона. В подобном опыте со смесью хлора и радона последний остается в газовой фазе, вероятно, не прореагировавшим. Совсем недавно найдено, что радон реагирует с жидкими  $BgF_3$ ,  $BgF_5$  и  $ClF_3$ . Вполне возможно, что среди продуктов присутствует катион  $Rn^{2+}$ . Хотя заряд иона точно не определен, установлено, что в растворе радон присутствует в катионной форме, поскольку он мигрирует к отрицательному электроду \*\* [35, 36].

## 15.2. ГАЛОГЕНЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

**Интергалогенные соединения.** Помимо двухатомных молекул  $X_2$  — галогенов в свободном виде, галогены образуют различные комбинации  $XY$ , содержащие атомы разных элементов VIIA группы \*\*\*. Кроме того, известны соединения, в молекулах которых менее электроотрицательный галоген связан с тремя, пятью или семью атомами более электроотрицательного галогена. Из табл. 15.2 следует, что энергия связи в интергалогенных соединениях удовлетворительно коррелирует с разностью значений электроотрицательности соответствующих галогенов, т. е. с изменением ионного характера связи по Полингу, а

\*  $\alpha$ - и  $\beta$ -Излучения изотопа  $^{222}Rn$  нельзя зафиксировать в вакуумной камере.

\*\* Замечено, что иод также образует катионы в растворе (см. разд. 15.2).

\*\*\* Самый устойчивый изотоп астата имеет период полураспада 8,3 ч, что затрудняет изучение химии этого галогена; недавно синтезированы  $AtBr$  и  $AtCl$ .

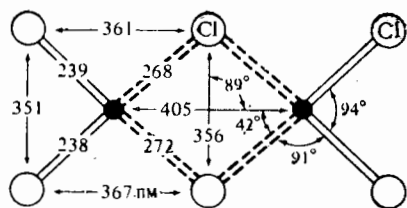


Рис. 15.4. Молекулярное строение  $I_2Cl_6$  [38]

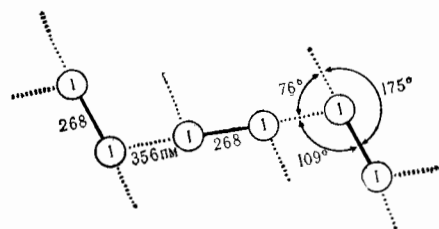
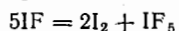


Рис. 15.5. Слой молекул  $I_2$  в твердом иоде

склонность к образованию высших фторидов и хлоридов уменьшается с ростом электроотрицательности галогена  $X^*$  (так, только иод образует гептафторид). Из табл. 15.2 непосредственно не видно, но легко проверить расчетом, что соединения с низкими степенями окисления атома  $X$  малоустойчивы и подвергаются диспропорционированию, например:



$\Delta E_{св} = 2E_{св(I_2)} + 5E_{св(IF_5)} - 5E_{св(IF)} = 2 \cdot 148,95 + 5 \cdot 267,8 - 5 \cdot 277,8 = 247,9$  кДж/моль, т. е. выигрыш в энергии связи составляет  $\approx 250$  кДж/моль, а диспропорционирование протекает так глубоко, что  $IF$  трудно выделить в чистом виде. Аналогично ведет себя  $IF_3$ .

В то же время гептафторид, несмотря на устойчивость, очень активен; он более сильный фторирующий агент, чем  $IF_5$ , что объясняют действием стерических факторов; степень окисления  $I^{VII}$  считают нехарактерной для него. Фториды брома также диспропорционируют, однако их устойчивость выше. Монофторид и трифторид хлора устойчивы;  $ClF_5$  изучен меньше (впервые получен только в 1963 г.), но, вероятно, его устойчивость ниже, а реакционная способность выше (подробнее о фторидах галогенов см. в [37]).

Строение интергалогенных соединений легко предсказывается теорией отталкивания электронных пар, типичные геометрические формы приведены в разд. 6.1. Мономер  $ICl_3$  не существует, так как является кислотой Льюиса и присоединяет дополнительную пару электронов от атома хлора другой молекулы  $ICl_3$ , превращаясь в димер  $I_2Cl_6$  (рис. 15.4).

Молекулы  $Br_2$ ,  $I_2$  и  $ICl$  обладают интересным свойством: в твердом веществе между отдельными двухатомными молекулами заметно проявляются силы межмолекулярного взаимодействия. Расстояние между молекулами внутри слоя на 20—80 пм меньше, чем расстояние между параллельными слоями. Внутри слоев молекулы находятся друг к другу ближе, чем сумма вандер-ваальсовых радиусов, но дальше, чем сумма ковалентных

\* Геометрические факторы влияют на устойчивость  $XU_n$ , даже когда размеры атомов  $X$  и  $Y$  сравнимы между собой.

Таблица 15.3. Галогенат-ионы в твердых солях [39, 40]

Формула	Примеры
$X_3^-$	$I_3^-, I_2Br^-, I_2Cl^-, IBr_2^-, ICl_2^-, IBrCl^-, IBrF^-, Br_3^-, Br_2Cl^-, BrCl_2^-, Cl_3^-$
$X_5^-$	$I_5^-, I_4Cl^-, I_4Br^-, I_2Br_3^-, I_2Br_2Cl^-, I_2BrCl_2^-, IBrCl_3^-, ICl_4^-, ICl_3F^-, IF_4^-, BrF_4^-, ClF_4^-$
$X_7^-$	$I_7^-, I_6Br^-, IF_6^-, Br_6Cl^-, I_9^-$
$X_n^{m-}$	$I_4^{2-}, Br_4^{2-}, I_8^{2-}, I_{16}^{4-}$

радиусов (рис. 15.5). И наконец, длина связи  $I-I$  в каждой молекуле  $I_2$  (а также в  $ICl$ ) больше на 50 пм в твердом состоянии, чем в газообразном. Можно предположить, что в твердом состоянии наблюдается некоторая делокализация электронов, что и делает связи  $I-I$  более длинными.

**Анионгалогенаты (интергалогенат-ионы).** Давно известно, что твердый иод, малорастворимый в воде (0,3 г на 1 кг воды при  $20^\circ C$ ), легко переходит в водный раствор в присутствии иодида калия. Объяснение заключается в том, что молекула иода как кислота Льюиса реагирует с иодид-ионом (основание Льюиса) и образует триодид(1—)-ион\*:  $I_2 + I^- = I_3^-$ . Подобные реакции характерны и для других галогенов; каждая возможная комбинация из атомов брома, хлора и иода существует при соответствующих условиях в водном растворе, например:  $Br_2 + I^- = [IBr_2]^-$ . И только фтор, по-видимому, не образует иона  $F_3^-$ ; во всяком случае, он не известен в виде твердых солей (табл. 15.3).

Строение триодид(1—)-иона представляет точно такую же проблему для классической теории связи, как и дифторид ксенона. Хотя ион  $I_3^-$  был открыт в 1819 г., т. е. спустя всего восемь лет после самого иода, химики почти столетие не могли объяснить природу химических связей в нем. Для объяснения часто использовали представление об электростатическом взаимодействии ион—наведенный диполь. Существование симметричного и асимметричного ионов  $I_3^-$  (см. ниже) ставило под сомнение однозначность такой интерпретации, а обнаружение таких ионов, как  $[BrF_4]^-$  и  $[IF_6]^-$ , сделало ее и вовсе неприемлемой.

Чтобы объяснить строение ионов  $X_3^-$ , изоэлектронных с фторидами благородных газов, сегодня используют методы ВС и

\* По номенклатурным правилам анион  $I_3^-$  называют триодид(1—)-ион. Если тот же анион изображается координационной формулой  $[I(I)_2]^-$ , в которой дается информация о строении аниона, то названием будет динодоидат(1)-ион. Аналогично называют анионы, содержащие разные галогены, например  $[BrF_4]^-$  — тетрафторобромат(III)-ион. Групповое название этих анионов — анионгалогенаты. — *Прим. ред.*

МО; по методу ВС в образование связей вовлекаются  $d$ -орбитали, а по методу МО используется трехцентровое приближение с четырьмя электронами. По обоим методам важным оказывается вклад энергии Маделунга в стабилизацию галогенат-ионов, так же как и в стабилизацию интергалогенных соединений (количественные расчеты см. в [41]).

Галогенат-ионы для удобства можно разделить на две группы (ионы  $X_3^-$  принадлежат к обеим): а) ионы  $XU_n^-$  ( $n$  — четное число), изоэлектронные с интергалогенными соединениями и соединениями благородных газов; б) полииодид-ионы  $I_x^{m-}$  (где  $x$  — чаще всего нечетное, реже — четное число).

Группа а) включает ионы, в которых центральный атом окружен двумя, четырьмя или шестью атомами более электроотрицательных галогенов. Строение этих ионов аналогично предсказанному для соединений  $XeF_n$  (см. разд. 15.1); оно отличается от строения интергалогенных соединений только числом неподеленных и связывающих пар.

Полигалогенид-ионы группы б) имеют несколько необычный характер связей, например, в двух различных по симметрии ионах  $I_3^-$ , образующихся с участием молекулы  $I_2$ . Длина связи в  $I_2$  равна 267 пм. Можно допустить, что приближающийся к молекуле  $I_2$  ион  $I^-$  создает в ней наведенный диполь. Искажение электронного облака дииода ослабляет ковалентную связь  $I-I^*$ , и связь становится более длинной. Так, в триоидиде(1—) аммония асимметричный ион  $I_3^-$  содержит связи  $I-I$  с длиной 282 пм и 310 пм. Короткая «внутримолекулярная» связь  $I-I$  увеличивается на 15 пм (по сравнению с молекулой  $I_2$ ), а длинная «межмолекулярная» связь — на 40 пм; последняя в то же время только на 80—100 пм короче, чем рассчитанная из радиусов Ван-дер-Ваальса. Можно допустить также и дальнейшее приближение иона  $I^-$  к молекуле  $I_2$ , что будет приводить к образованию симметричного иона  $I_3^-$ , например, в триоидиде(1—) тетрафениларсония  $[AsPh_4]I_3$ , где две одинаковые связи  $I-I$  имеют длину 290 пм (рис. 15.6) [39, 42].

На вопрос, почему оба, симметричный и несимметричный ионы  $I_3^-$ , обнаружены в твердых солях, до сих пор нет ответа. Во многом эта проблема аналогична проблеме симметричности и асимметричности гидрофторид-иона, т. е.  $[F-H-F]^-$  и  $[F-H \cdots F^-]$  (разд. 7.3). Слейтер показал (более строгим образом, чем это сделано выше), что при больших длинах связи преобладает асимметричная форма, а при малых — симметричная [43]; симметричная форма имеет более прочную связь.

\* Образование связи в молекуле  $I_2$  соответствует минимуму на кривой энергии, и всякое искажение симметрии облака вызовет ослабление связи, т. е. увеличение ее длины и уменьшение энергии разрыва. Другими словами, если бы искажение упрочняло связь, то такая искаженная симметрия облака и возникла бы в свободной молекуле без постороннего влияния.

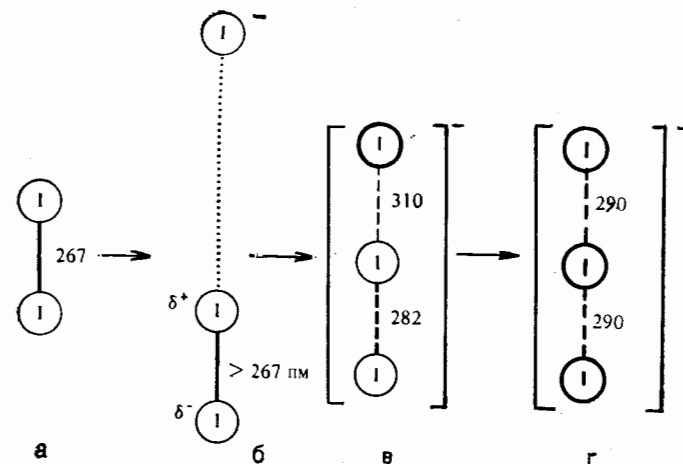


Рис. 15.6. Изменение длины связи  $I-I$  при образовании иона  $I_3^-$ :

а — молекула  $I_2$ ; б — сближение иона  $I^-$  и молекулы  $I_2$ ; в — асимметричный ион  $I_3^-$ ; г — симметричный ион  $I_3^-$

Наименьшие длины водородных связей наблюдаются только для связей с участием атомов самых электроотрицательных элементов (связи  $F-H-F$  и  $O-H-O$ ). Слейтер приписывает образование асимметричной формы недостаточной «сжимаемости» некоторых анионов, но более правдоподобным кажется мнение, что искажение симметрии иона  $I_3^-$  в кристаллах вызывается поляризационным влиянием катионов.

Высшие полииодид-ионы имеют более сложное строение, чем ион  $I_3^-$ . Пентаиодид ( $I^-$ )-ион  $I_5^-$  является угловой частицей, которую можно рассматривать как образованную координированием иодид-ионом двух молекул (рис. 15.7, а) или конденсацией двух асимметричных ионов  $I_3^-$ . Длины связей  $I-I$  в ионе  $I_5^-$  (282 и 317 пм) близки к таковым для асимметричного иона  $I_3^-$  (ср. рис. 15.7, а и 15.6, в).

Ион, обнаруженный в  $CsI_4$ , является димером  $I_2^{2-}$ . Он образован совмещением концевых атомов двух  $I_2^-$  в форме буквы Z. Альтернативно его можно рассматривать состоящим из центральной молекулы  $I_2$ , которая координирует два асимметричных иона  $I_3^-$  (рис. 15.7, б). Связи триоидидного фрагмента в ионе  $I_8^{2-}$  составляют 285 и 300 пм, что близко длинам связей в  $I_3^-$  и в  $I_5^-$ . Длина связи между центральной «молекулой»  $I_2$  и триоидидными фрагментами имеет большее значение (342 пм).

Гептаиодид-ион найден в  $NEt_4I_7$  (рис. 15.7, в). В свободном виде  $I_7^-$  не существует; в кристалле он образует полимерные трехмерные цепи в виде «молекул»  $I_2$  (длина связи 274 пм),

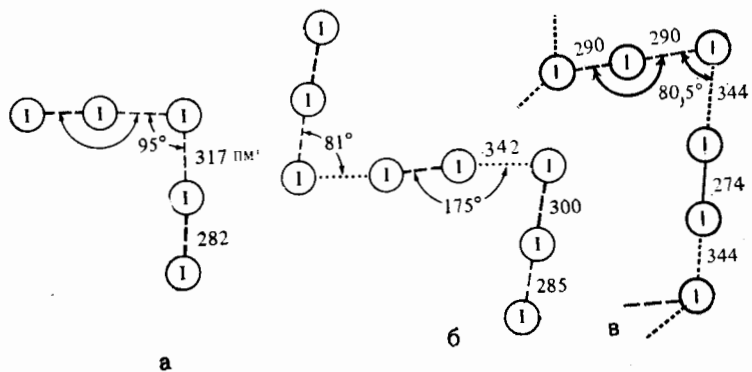


Рис. 15.7. Строение некоторых полииодид-ионов:

а — пентаиодид (1-)—ион  $I_5^-$ ; б — октаиодид (2-)—ион  $I_8^{2-}$ ; в — гептаиодид (1-)—ион  $I_7^-$  (Фрагмент полимерной цепи, обнаруженной в  $NEt_4I_7$ )

координирующих через очень длинную связь 344 пм симметричные «трииодид-ионы» (290 пм).

Наконец, нонаиодид-ион  $I_9^-$  обладает очень сложным строением, которое можно представить как сумму  $I_7^- + I_2$  или  $I_5^- + 2I_2$  (рис. 15.8). Вероятно, лучше рассматривать строение  $I_9^-$  в кристалле как трехмерное, сходное с полимерным  $I_7^-$ , но более нерегулярное (длина связей 267, 290, 318, 324, 343 пм; расстояние между  $I_9^-$  349 пм).

**Соединения галогенов с кислородом.** Доказательства существования фтора в положительной степени окисления отсутствуют. Фтор — самый электроотрицательный элемент. С кислородом фтор образует несколько соединений. Наиболее устойчив дифторид кислорода. Его можно получить при электролизе фтороводородной кислоты:



Термодинамически  $OF_2$  более сильный окислитель, чем смесь кислорода и фтора. Правда, он относительно мало реакционно-способен, пока не активирован электрическим разрядом (или другим источником энергии). Молекулы  $OF_2$  имеют очень малый дипольный момент (0,297 Д) \*, поэтому дифторид кислорода — одно из самых низкокипящих неорганических соединений. Из других фторидов хорошо изучен только  $O_2F_2$ . Менее известен  $O_4F_2$ , который предположительно существует в виде красно-коричневого твердого вещества при 77 К, но разлагается при

\* Это результат сложения векторов моментов связей O—F и двух неподеленных пар электронов на гибридных орбиталях атома кислорода в незавершено-тетраэдрической форме молекулы  $OF_2$ . Значение дипольного момента в единицах СИ:  $0,297 \text{ Д} = 9,91 \cdot 10^{-31} \text{ Кл} \cdot \text{м}$  [44].

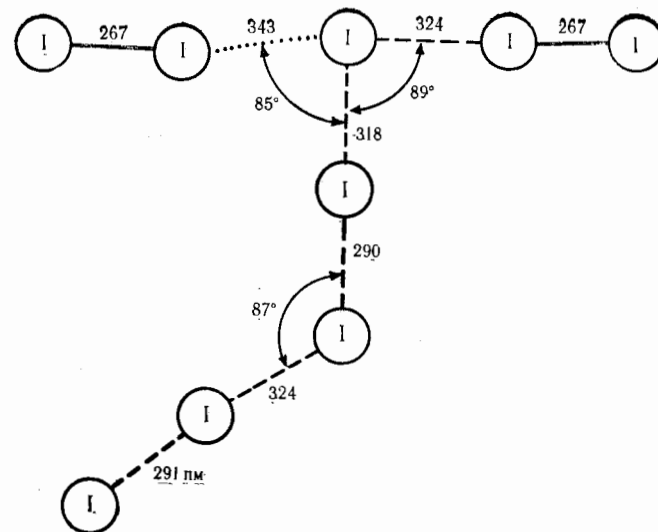
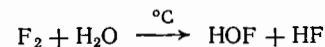


Рис. 15.8. Строение нонаиодид(1-)—иона  $I_9^-$  (фрагмент полимерной цепи, обнаруженной в  $NMe_4I_9$ )

нагреванию. Вполне возможно, что очень нестабильный продукт состава  $O_3F_2$  является смесью других фторидов кислорода [45].

Исследована возможность получения фторкислородных соединений, таких, как  $HO\dot{F}$ ,  $HFO_2$ ,  $HFO_3$  или  $HFO_4$ . Синтезирован фтороксигенат(0) водорода  $HO\dot{F}$  пропусканием фтора над влажной поверхностью [46]:

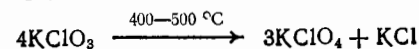
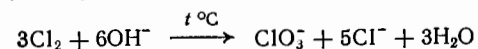
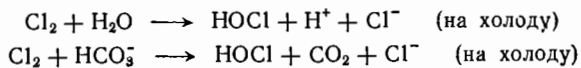


Выделить в чистом виде его трудно, поскольку он активно взаимодействует далее с водой:



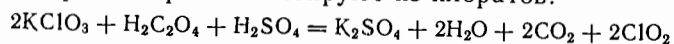
Известны и другие соединения, содержащие группу —OF:  $(CF_3)OF$ ,  $(NO_2)OF$ ,  $(SF_5)OF$  и  $(ClO_3)OF$ . Они относительно неустойчивы и обладают сильно выраженными окислительными свойствами [47].

Хорошо известны оксокислоты галогенов  $HClO$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$  и  $HClO_4$  и их анионы, получающиеся при диспропорционировании хлора в степенях окисления (0) и других, например:

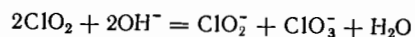




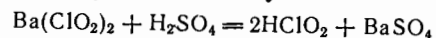
Хлористая кислота и хлориты могут быть получены из диоксида хлора, который синтезируют из хлоратов:



Диоксид хлора подвергают диспропорционированию в щелочной среде:



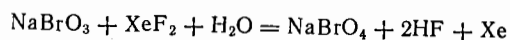
Хлорит-ион выделяют в виде соли, например, хлорита бария  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ , откуда получают кислоту:



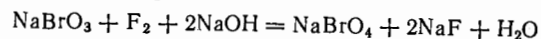
Бром и иод также образуют подобные соединения, но с меньшим набором степеней окисления. Очевидно, не существуют  $\text{HBrO}_2$  и  $\text{HIO}_2$ . В степени окисления (VII) иод образует оксоанионы\* с координационными числами 4 и 6 (большой размер атома иода по сравнению с хлором), а именно метапериодат-ион  $\text{IO}_4^-$  и ортопериодат-ион  $\text{IO}_6^{5-}$ .

Много лет считали невозможным синтез пербромат-иона и бромной кислоты. Казалось, что неустойчивость перброматов согласуется с уменьшением устойчивости соединений других элементов четвертого периода при повышении их степени окисления. Нежелание проявлять этими элементами максимальную степень окисления связывалось с высокой энергией промотирования электронов и одновременной стабилизацией низших степеней окисления за счет  $\pi$ -связывания (см. разд. 17).

Впервые образование пербромат-иона было замечено при получении брома в ядерных реакциях (ср. получение  $\text{XeCl}_4$ , разд. 15.1), а вскоре он был легко синтезирован химическим путем:



(Эта реакция является примером использования соединений благородных газов в качестве окислителя.) Более удобный синтез пербромата основан на прямом фторировании бромата в щелочной среде [49, 50]:

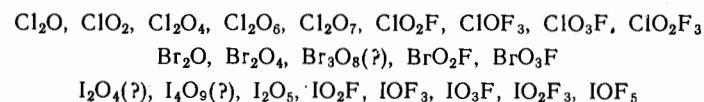


Пербромат-ион достаточно устойчив; известны энтальпия его образования и стандартный потенциал пары  $\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$  [51, 52]. Хотя пербромат-ион — более сильный окислитель ( $\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ;  $E^0 = +1,763$  В), чем перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$  ( $E^0 = +1,230$  В) и ортоиодная кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ( $E^0 = +1,644$  В), различие не так велико, чтобы термодинамически объяснить неудачу попыток окисления бромат-ионов  $\text{BrO}_3^-$  до ионов  $\text{BrO}_4^-$  с помощью таких окислителей, как пер-

\* Химия оксоанионов иода (VII) достаточно сложна. Кроме солей с анионами  $\text{IO}_4^-$  и  $\text{IO}_6^{5-}$ , известны соли с анионом  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  и др. [48].

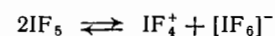
оксидисульфат-ион ( $E^0 = +2,01$  В) или озон ( $E^0 = +2,07$  В). Заметим также, что восстановление ионов  $\text{BrO}_4^-$  протекает крайне медленно, что и позволило выделить его в приведенных выше реакциях. При изучении кристаллической структуры пербромата калия установлено, что ион  $\text{BrO}_4^-$  имеет тетраэдрическую форму, как и ожидалось на основе его изoeлектронности с тетраэдрическими  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  и  $\text{XeO}_4$  [53].

Хлор, бром и иод образуют большое число оксидов и фторидов-оксидов, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные:



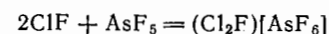
Эти соединения обладают сильной окислительной способностью, но некоторые из них весьма неустойчивы. Не вдаваясь в детали их химического поведения, отметим все же применение диоксида хлора в качестве отбеливающего средства и проявление окислительных свойств у фторида-триоксида хлора  $\text{ClO}_3\text{F}$  только при нагревании (в отличие от других соединений). Кстати, это же вещество обладает самым малым значением дипольного момента для полярно-ковалентных соединений (0,023Д). Свойства подобных соединений брома и иода  $\text{BrO}_3\text{F}$  и  $\text{IO}_3\text{F}$  подобны свойствам  $\text{ClO}_3\text{F}$ , но они менее устойчивы, чем последний. Подробнее о химии этих соединений см. в [45].

**Катионгалогены (интергалогенкатионы).** Они менее изучены, чем анионгалогенаты. Известно, что многие жидкие интергалогенные соединения вступают в кислотно-основную автореакцию (см. разд. 9.1) с образованием соответствующих катионов и анионов, например:

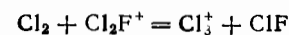


Вначале образование катионов типа  $\text{ICl}_2^+$  было постулировано ввиду наличия электропроводности у таких жидких веществ; теперь существование иона  $\text{ICl}_2^+$  доказано рентгенографически в кристаллах соединений  $(\text{ICl}_2)[\text{SbCl}_6]$  и  $(\text{ICl}_2)[\text{AlCl}_4]$ .

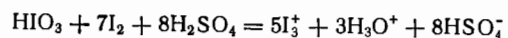
Показано также, что монофторид хлора реагирует с кислотами Льюиса и образует интергалогенкатион [54]:



Если продукт обработать избытком хлора, то образуется желтое твердое вещество, содержащее катион  $\text{Cl}_3^+$ :



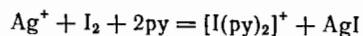
Этот ион аналогичен ранее полученным ионам  $\text{Br}_3^+$  и  $\text{I}_3^+$  [55]. Катион трииода ( $1+$ ), вероятно, наиболее изучен. Он легко образуется в серной кислоте по реакции



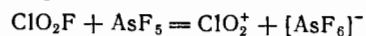
При введении дополнительного количества  $\text{I}_2$  в раствор  $\text{I}_3^+$  наблюдали характеристическое изменение спектра поглощения, но без изменения электропроводности раствора или температуры вымерзания из него растворителя [56]. Эти данные объяснены реакцией  $\text{I}_3^+ + \text{I}_2 = \text{I}_5^+$ .

Существование ионов  $\text{X}_3^+$ , которые могут быть представлены в виде  $\text{X}^+ \cdot \text{X}_2$ , наводит на мысль о возможности образования свободного иона  $\text{X}^+$ . Хотя галогены имеют большую тенденцию к захвату электронов, чем к их потере, формирование таких катионов, как  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Te}_4^{2+}$ , образованных соседями иода по периоду, позволяет предположить, что и иод может давать катионные частицы. И действительно, если иод химически растворить в 60 %-ном олеуме (60 %-ном растворе  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), он окисляется триоксидом серы, а раствор окрашивается в темно-синий цвет, отвечающий иону  $\text{I}^+$  или  $\text{I}_2^+$ . Кондуктометрически, спектроскопически, криоскопически и измерением магнитной восприимчивости подтверждено образование в этом случае катиона диоида ( $1+$ )  $\text{I}_2^+$ , а не  $\text{I}^+$ .

Стабилизация иода в степени окисления (I) может быть осуществлена комплексообразованием, например, в форме уже знакомого дихлоридиода ( $1-$ )-иона  $[\text{ICl}_2]^-$  и не только в виде аниона, но и катиона, например:



Доказано образование катиона диоксохлора(V)  $\text{ClO}_2^+$  при взаимодействии фторида-диоксида хлора с подходящей кислотой Льюиса, например:

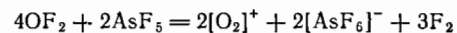


Ион  $\text{ClO}_2^+$  имеет форму незавершенного треугольника, как и его электронные аналоги  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2^-$  [57].

Таблица 15.4. Катионгалогены [59]

$\text{x}_2^+$	$\text{x}_3^+$	$\text{x}_4^+$	$\text{x}_4^{2+}$	$\text{x}_5^+$	$\text{x}_7^+$	$\text{xy}_2^+$	$\text{x}_2\text{y}^+$	$\text{xyz}^+$	$\text{xy}_4^+$	$\text{xy}_6^+$
	$\text{Cl}_3^+$	$\text{Cl}_4^+$				$\text{ClF}_2^+$	$\text{Cl}_2\text{F}^+$		$\text{ClF}_4^+$	$\text{ClF}_6^+$
$\text{Br}_2^+$	$\text{Br}_3^+$					$\text{BrF}_2^+$			$\text{BrF}_4^+$	$\text{BrF}_6^+$
$\text{I}_2^+$	$\text{I}_3^+$		$\text{I}_4^{2+}$	$\text{I}_5^+$	$\text{I}_7^+$	$\text{IF}_2^+$			$\text{IF}_4^+$	$\text{IF}_6^+$
						$\text{ICl}_2^+$	$\text{I}_2\text{Cl}^+$			
						$\text{IBr}_2^+$	$\text{I}_2\text{Br}^+$	$\text{IBrCl}^+$		

Была сделана попытка получить соль с катионом  $\text{OF}^+$ , исходя из  $\text{OF}_2$  и  $\text{AsF}_5$ , однако вместо него образуются соли с катионом диоксигенила [58]:



Достаточно полный список катионгалогенов приведен в табл. 15.4.

### 15.3. ГАЛОГЕНИДЫ И СВОБОДНЫЕ ГАЛОГЕНЫ. АНОМАЛИЯ ФТОРА

Существует достаточное число соединений галогенов с положительными степенями окисления, однако в основном химия галогенов связана с существованием галогенидных ионов или ковалентных веществ, где галоген является более электроотрицательным элементом.

При возрастании порядкового номера в VIIA группе у атомов элементов увеличиваются размеры и одновременно уменьшается тенденция к захвату электронов (табл. 15.5). Только при одновременном учете этих двух факторов химия галогенов может быть правильно объяснена. Как и должно быть по теории, первая энергия ионизации монотонно уменьшается от фтора к иоду, однако сродство к электрону у хлора выше, чем у фтора. Малые размеры атома фтора определяют его полное насыщение электронной плотностью, и добавление лишнего заряда ( $1e^-$ ) вызывает некоторую дестабилизацию, чего не наблюдается у атома хлора (см. разд. 2.5 и 4.7). Подробный обзор атомных свойств галогенов см. в [60].

Электроотрицательность от хлора к иоду изменяется не так сильно, как при переходе от фтора к хлору. Большое различие в электроотрицательности фтора и хлора является результатом большего вклада в нее энергии ионизации (которая у фтора значительно выше), чем сродства к электрону (почти не изменяющегося от галогена к галогену).

Большая электроотрицательность фтора в сочетании с его малым радиусом (что увеличивает энергию Маделунга при разделении зарядов) приводит к более высокой реакционной способности молекул  $\text{F}_2$  по сравнению с другими галогенами в свободном виде. Благодаря этому фтор образует ковалентные соединения, неизвестные для других галогенов, например  $\text{AsF}_5$ ,

Таблица 15.5. Радиусы (пм), энергии ионизации  $I_1$  (эВ), сродство к электрону  $A_e$  (эВ) и электроотрицательность  $\chi$  галогенов

Элемент	$r_{\text{ков}}$	$r_{\text{ш}}$	$r_{\text{X}^-}$	$I_1$	$A_e$	$\chi$
F	71	150	136	17,4	3,4	3,90
Cl	99	190	181	13,0	3,6	2,95
Br	114	200	195	11,8	3,4	2,62
I	133	210	216	10,4	3,1	2,52

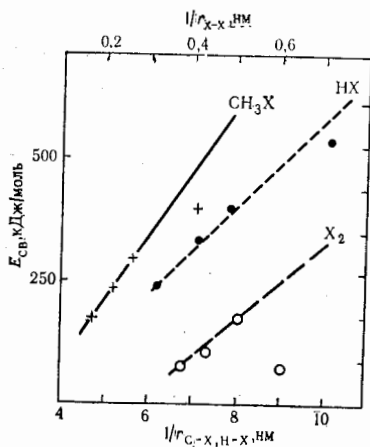


Рис. 15.9. Изменение энергии разрыва связи  $\text{H}_3\text{C}-\text{X}$ ,  $\text{H}-\text{X}$  и  $\text{X}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ) в зависимости от ее длины  $r$  [61]

$\text{XeF}_2$ ,  $\text{IF}_5$ . Те же свойства в водном растворе проявляются в высоком значении потенциала фторного электрода, обусловленном большой энергией гидратации малого по размерам фторид-иона\*.

Указанная выше высокая реакционная способность фтора в свободном виде позволяет назвать его «супергалогеном». Как

правило, первый элемент группы отличается от остальных элементов (см. разд. 17). В данном случае аномалия фтора ярко выражена. Объясняют необычное поведение фтора с помощью данных по ослаблению связи фтора с атомами других элементов, сравнивая значения опытных и рассчитанных экстраполяцией величины [41, 61, 62]. Например, сродство к электрону у фтора меньше, чем это можно ожидать по изменению  $A_e$  для других галогенов. Если данные по  $A_e$  экстраполировать на фтор, получится значение 4,56 эВ, что на 1,16 эВ больше экспериментального значения. Ионные соединения фтора имеют энергию связи в среднем на 108 кДж/моль ниже, чем значения, рассчитанные экстраполяцией по другим галогенидам, т. е. наблюдается отмеченная выше дестабилизация фторид-иона.

То же явление наблюдается и для ковалентных соединений фтора. На рис. 15.9 представлена зависимость энергии разрыва связей  $\text{C}-\text{X}$ ,  $\text{H}-\text{X}$  и  $\text{X}-\text{X}$  ( $\text{X}$  — галоген) в зависимости от длины связи (ср. с рис. 8.4). Для иода, брома, хлора зависимость монотонная, но для фтора по экстраполяции получаются значения на 113 (HF) и 96 кДж/моль ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) большие, чем экспериментальные. Это свидетельствует о том, что даже при частичном переходе электронной плотности на атом фтора он дестабилизируется вследствие малого размера. В молекуле дифтора весьма ослабленная связь (155 кДж/моль) по сравнению со связью в дихлоре (243 кДж/моль). Она на 226 кДж/моль меньше полученного экстраполяцией значения. Итак, ослабление связи элемент — фтор наблюдается всегда, независимо от того, является ли элемент фтором, водородом, углеродом или металлом.

\* Высокое значение  $E^0$  для пары  $\text{F}_2|\text{F}^-$  можно также объяснить относительной легкостью разрыва связи  $\text{F}-\text{F}$ . Следует, однако, учесть, что корреляция между энергией связи, размерами, электроотрицательностью и другими величинами, с одной стороны, и химическими свойствами, с другой, не является всегда однозначной.

И все-таки, кто он, фтор, — «супергалоген» или «субгалоген»? С одной стороны, самый электроотрицательный элемент, самый активный неметалл в свободном виде, очень большая экзотермичность реакций с участием  $\text{F}_2$  и самая высокая среди элементов VIIA группы энергия разрыва связи элемент — галоген (ср.  $\text{H}-\text{F}$  564 и  $\text{H}-\text{Cl}$  430,  $\text{Li}-\text{F}$  573 и  $\text{Li}-\text{Cl}$  506,  $\text{C}-\text{F}$  443 и  $\text{C}-\text{Cl}$  326 кДж/моль и т. д.). С другой стороны, низкая энергия разрыва связи фтор — фтор по сравнению с таковой у других галогенов вследствие эффекта насыщения и дестабилизации. Однако противоречия здесь нет; просто сравниваются разные свойства. Следует подчеркнуть еще, что прочность связей фтора с атомами других элементов — прямое следствие малых размеров его атома (наименьших после атома водорода), и если бы не некоторая дестабилизация, то связи были бы еще прочнее и тогда пришлось бы назвать фтор «супер-супергалогеном».

В заключение можно рекомендовать обзор [63] по термодинамическим данным для соединений фтора в качестве доказательства важности термохимии для понимания уникальных свойств фтора.

#### 15.4. АСТАТ

Как следует из положения астата в Периодической системе, он — наиболее «металлический» галоген. Астат пока мало изучен вследствие радиоактивности всех его изотопов и малых периодов полураспада. Получают его лишь в микросколичествах, что не позволяет провести широкое сравнение описательной химии этого элемента с химией других галогенов.

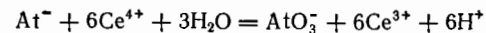
Лучше других изучена степень окисления астата (—I). Астатид-ион весьма похож по свойствам на иодид-ион [64]; получают его также аналогично:



Астатид серебра(I)  $\text{AgAt}$  еще менее растворим, чем  $\text{AgI}$ , и количественно соосаждается с последним.

Исследование астата в свободном виде затруднено тем, что получаемые малые количества его обычно бывают загрязнены примесями. В большей степени изучен  $\text{At}^0$ , содержащийся\* в кристаллах иода в виде молекул  $\text{AtI}$ . Поведение  $\text{AtI}$  аналогично  $\text{I}_2$ : и тот и другой экстрагируются тетрагидрофураном или хлороформом, они могут быть окислены до положительной степени окисления даже не самыми сильными окислителями.

Астатат-ион  $\text{AtO}_3^-$  отвечающий  $\text{At}^{\text{V}}$ , образуется при окислении  $\text{At}^0$  или иона  $\text{At}^-$  подходящими окислителями, такими, как пероксодисульфат- и перодат-ионы, катион церия(IV) и др., например:



Астататы свинца(II) и бария количественно соосаждаются с нерастворимыми иодатами  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ .

Применением даже сильных окислителей перевести  $\text{At}^{\text{V}}$  в  $\text{At}^{\text{VII}}$  пока не удалось. Есть указания на то, что в водном растворе можно получить ион  $\text{At}^{\text{VI}}$  (в кислой среде) и ион  $\text{AtO}^-$  (в щелочной среде); возможно, что существуют и соединения  $\text{At}^{\text{III}}$ .

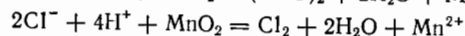
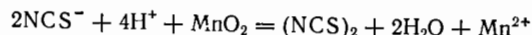
\* Формально не  $\text{At}^0$ , а  $\text{AtI}$ , так как его электроотрицательность должна быть ниже, чем у иода.

## 15.5. ПСЕВДОГАЛОГЕНЫ

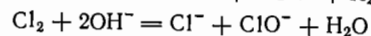
Известны группы атомов (радикалы), которые в свободном виде часто образуют димеры, подобные дигалогенам, а в виде анионов похожи по свойствам на галогенид-ионы, например, образуют нерастворимые соли серебра (I), ртути (I) и свинца (II), водородные соединения со свойствами кислот в водном растворе и многочисленные комплексы. Кроме того, известно, что псевдогалогены легко окисляются до свободного димерного состояния; среди них встречаются как жесткие основания (подобно  $F^-$ ), так и мягкие ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Образованы эти группы из атомов различных неметаллов, часто содержат кратные связи и в целом больше походят на иод, чем на фтор. Их называют псевдогалогенами (в свободном виде) и псевдогалогенид-ионами (в виде анионов). К ним относятся дициан  $C_2N_2$  и цианид-ион  $CN^-$ , оксоциан  $(OCN)_2$ , цианат-ион  $OCN^-$  и фульминат-ион  $CNO^-$ , диридан  $(NCS)_2$  и тиоцианат-ион  $NCS^-$  и др.

Приведем некоторые типичные реакции, иллюстрирующие сходство между псевдогалогенами и галогенами:

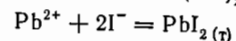
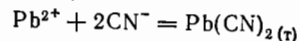
а) получение из анионов



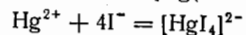
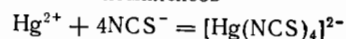
б) диспропорционирование в щелочной среде



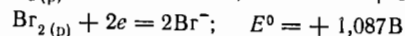
в) образование малорастворимых солей



г) образование устойчивых комплексов



Псевдогалогены сходны с галогенами и по их окислительной способности:



### Контрольные вопросы

15.1. Рассмотрите реакцию образования гексафтороплатината(V) диоксигенила (см. разд. 15.1). Почему энергия ионизации молекулы  $O_2$  меньше энергии ионизации атома кислорода? Вероятно ли с термодинамических позиций образование соединения  $(N_2^+)[PtF_6]^-$ ?

15.2. Предложите возможные схемы автоионизирования апротонных жидких растворителей  $ICl$ ,  $BrF_3$  и  $BrF_5$ . Какое геометрическое строение будут иметь катионы и анионы этих растворителей?

15.3. Ранее считалось, что катион  $Cl_2F^+$  имеет симметричное (относительно атома фтора) строение  $(Cl-F-Cl)^+$  и образуется в результате координации катионом  $Cl^+$  отрицательного конца диполя  $Cl^{\delta+}-F^{\delta-}$ . Позднее было установлено, что более вероятным для  $Cl_2F^+$  является строение  $(F-Cl-Cl)^+$ , в котором атом фтора имеет отрицательный эффективный заряд. Объясните образование такой частицы.

15.4. Известно, что растворы  $I_2$  в тетрахлориде углерода, хлороформе и бензоле имеют фиолетовую окраску, а растворы  $I_2$  в ацетоне, диметилсульфоксиде и диэтиловом эфире — коричневую. Почему?

15.5. Предложите схемы синтеза соединений  $XeO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $KBrO_4$ .

15.6. Предскажите возможное строение

а) анионов  $I_4Cl^-$ ,  $[ICl_4]^-$ ,  $[IF_6]^-$

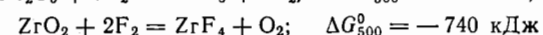
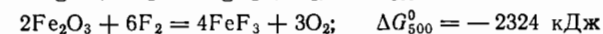
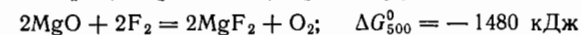
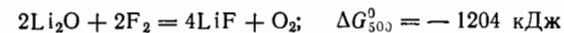
б) катионов  $I_3^+$ ,  $I_5^+$ ,  $ICl_2^+$ ,  $IF_4^+$

в) диридана  $NCSSCN$ .

15.7. При смешивании водных растворов  $CuSO_4$  и  $KI$  протекает восстановление меди(II) и окисление иода ( $-I$ ). Составьте уравнения всех возможных реакций. Укажите окраску продуктов и их агрегатное состояние при комнатной температуре.

15.8. Укажите причину легкости образования солей катионов  $Cl_3^+$ ,  $Br_3^+$  и  $I_3^+$ , если анионами будут  $[AsF_6]^-$  или  $[SbF_6]^-$ , а не  $SO_4^{2-}$  или  $NO_3^-$ .

15.9. Известно, что температуры плавления фторидов металлов в основном ниже, чем у оксидов, поскольку энергия кристаллической решетки оксидов всегда выше, чем энергия решетки фторидов. На основании следующих данных:



покажите, что, несмотря на приведенные выше доводы, эти реакции экзотермичны, и укажите причину этого явления.

15.10. Если спросить химика-органика, какой элемент образует наибольшее число соединений, то он в ответ назовет либо углерод, либо водород. Какой элемент укажет, отвечая на подобный вопрос, химик-неорганик?

15.11. Ксенон образует соединения только с фтором и кислородом. Почему? (Для ответа на вопрос рассмотрите образование связи в катионе  $Xe_2^+$  и повторите материал разд. 4.1 и 4.7.)

15.12. Как известно, катион  $Xe_2^+$  обладает очень большим сродством к электрону и после присоединения электрона продукт распадается на атомы. Рассмотрите протекание этих процессов в жидком растворителе  $SbF_5$  (см. также разд. 8.1 и 9.1).

15.13. При восстановлении  $XeF_2$  в растворе  $SbF_5$  с помощью  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $PF_3$ ,  $PbO$ ,  $As_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $SiO_2$  или  $H_2O$  образуются катионы  $Xe_2^+$ . Составьте уравнения указанных реакций.

15.14. Недавно было показано, что радикалы  $-OSeF_5$  и  $-OTeF_5$  имеют, возможно, электроотрицательность на 0,2 единицы выше, чем у фтора. Укажите физические причины этого.

## 16. ЛАНТАНОИДЫ, АКТИНОИДЫ И ПОСЛЕДУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В этом разделе описана химия элементов  $Sc$ ,  $Y$ ,  $La-Lu$  и  $Ac-Lr$ . В конце раздела кратко обсуждены последующие элементы и дан прогноз элементов, которые могут быть синтезированы в будущем.

У лантаноидов ( $Ln$ ) постепенно заполняется  $4f$ -подуровень, а у актиноидов —  $5f$ -подуровень. Энергии  $nd$ - и  $(n-1)f$ -орбиталей очень близки и зависят от степени заселенности этих орбиталей (рис. 16.1). Поэтому заполнение электронами этих

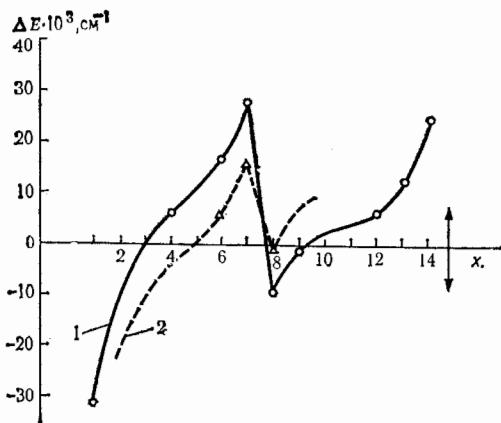


Рис. 16.1. Разность энергий  $f^{x-1}d^1s^2$  и  $f^x s^2$ -электронных конфигураций в зависимости от числа  $f$ -электронов;  $x = 1$  (La, Ac), 2 (Ce, Th), 3 (Pr, Pa), 4 (Nd, U), 5 (Pm, Np), 6 (Sm, Pu), 7 (Eu, Am), 8 (Gd, Cm), 9 (Tb), 10 (Dy), 11 (Ho), 12 (Er), 13 (Tm), 14 (Yb);

1 — лантаноиды; 2 — актиноиды. стрелка вверх — тенденция к проявлению низших состояний окисления; стрелка вниз — тенденция к проявлению высших состояний окисления [1]

подуровней в нейтральных атомах протекает нерегулярно (см. табл. 2.2). Значительная устойчивость  $f^7$ -конфигурации характерна для Eu, Gd, Am и Cm. Для катионов лантаноидов(III) и актиноидов(III) обнаружена, наоборот, строгая регулярность; все они имеют конфигурацию  $4f^x 5d^0 6s^0$  или  $5f^x 6d^0 7s^0$  соответственно.

Во многих случаях химические свойства лантаноидов аналогичны свойствам актиноидов (An). Подобное сходство использовано в ранних работах по химии синтезированных актиноидов для предсказания их свойств. В то же время это сходство отнюдь не полное; между ними имеются и определенные различия, связанные с заполнением  $4f$ - и  $5f$ -орбиталей.

### 16.1. СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ

Характерная степень окисления лантаноидов (+III). Единая степень окисления и схожесть размеров атомов вызывали до появления хроматографии значительные трудности в разделении этих элементов [2]. Свойства лантаноидов не полностью аналогичны свойствам переходных элементов, таких, как хром и кобальт, несмотря на общую для них степень окисления (III). В свободном виде лантаноиды — металлы, но более активные, чем хром и кобальт, и в этом отношении напоминают щелочные или щелочноземельные элементы; например, при их взаимодействии с водой выделяется водород. Одна из причин такого отличия лантаноидов от переходных элементов заключается в различии сумм первых трех энергий ионизации: от 3500 до 4200 для лантаноидов [3], 5230 для  $\text{Sr}^{3+}$ , 5640 кДж/моль для  $\text{Co}^{3+}$ . Вторая причина — энтальпия сублимации, необходимая для разрушения металлической решетки: у переходных металлов она более высокая, чем у щелочных, щелочноземельных элементов и лантаноидов. Два лантаноида — европий и иттербий — очень схожи со щелочноземельными элементами; они имеют самую низкую энтальпию сублимации и самый большой атомный ра-

диус среди лантаноидов (рис. 16.2) и более сходны с барием, чем с другими лантаноидами. Вероятно, у этих металлов на валентной оболочке находится только два электрона в отличие от остальных лантаноидов. Те же металлы имеют еще одно сходство со щелочноземельными металлами: они химически растворяются в жидком аммиаке с образованием голубых электропроводящих растворов (см. разд. 9).

Среди ионов  $\text{Ln}^{2+}$  наиболее устойчивыми являются  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ ; эти ионы стабилизированы наполовину или полностью заполненными  $f$ -подуровнями ( $4f^7$ - и  $4f^{14}$ -конфигурации). Другие лантаноиды(II) также образуют соединения, устойчивые в твердом виде [1]. Однако о степени окисления Ln не всегда можно судить по составу соединения. Так,  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$  и др. — это соединения не  $\text{Ln}^{\text{II}}$ , а  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , и точнее их состав передается формулой  $\text{Ln}^{3+}(\text{I})_2 e^-$ ; из-за наличия делокализованных электронов диiodиды лантаноидов являются фактически металлическими фазами [1, 5].

Более высокие степени окисления необычны для лантаноидов. Церий(IV) образует устойчивые соединения; ион  $\text{Ce}^{4+}$  является очень сильным окислителем в водном растворе ( $E^0 = +1,74$  В), хотя с водой реагирует слабо [6, 7].

Все актиноиды, за исключением протактиния и, возможно, тория, имеют степень окисления (+III), но это не самая устойчивая степень окисления для некоторых из них. В противоположность лантаноидам, актиноиды чаще используют свои  $f$ -электроны при образовании связей, и поэтому у них существуют положительные степени окисления, обусловленные участием  $7s$ -,  $6d$ - и  $5f$ -электронов:  $\text{Ac}^{\text{III}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Pa}^{\text{V}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  и  $\text{Np}^{\text{VII}}$

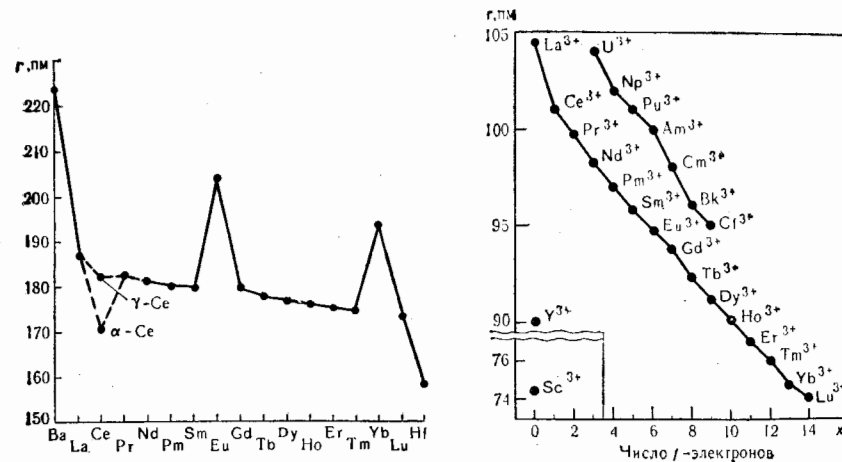


Рис. 16.2. Атомные радиусы бария, лантаноидов и гафния [4]

Рис. 16.3. Ионные радиусы (для координационного числа 6)  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{An}^{3+}$ .

Таблица 16.1. Степени окисления лантаноидов и актиноидов \* [8]

Ln	+II	+III	+IV	An	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII
La		+		Ac		+				
Ce	(+)	+	+	Th	(?)	(?)	+			
Pr		+	(+)	Pa			+			
Nd	(+)	+	(+)	U		+	+	+	+	
Pm		+		Np		+	+	+	+	(+)
Sm	(+)	+		Pu		+	+	+	+	(+)
Eu	+	+		Am	(+)	+	+	+	+	
Gd		+		Cm		+	+			
Tb		+	(+)	Bk		+	+			
Dy		+	(+)	Cf	(?)	+				
Ho		+		Es	(?)	+				
Er		+		Fm	(?)	+				
Tm	(+)	+		Md		+				
Yb	+	+		(No)		+				
Lu		+		(Lr)		+				

\* Обозначения: + в растворе, (+) в твердом виде, (?) недостоверные данные.

(табл. 16.1). Уменьшение тенденции к использованию 5f-электронов подтверждает тот факт, что  $U^{III}$  можно окислить водой,  $Np^{III}$  требует окисления воздухом, а  $Pu^{III}$  требует такого сильного окислителя, как хлор. Высшая степень окисления кюрия и берклия (+IV), следующие за ними элементы обладают только степенями окисления (+II) и (+III). Для нобелия более устойчив в растворе ион  $NO^{2+}$ , чем  $NO^{3+}$  (ср.  $Yb^{2+}$ ).

Вследствие слабого экранирующего действия 4f- и 5f-электронов наблюдается уменьшение эффективного заряда ядра и сопутствующее ему уменьшение размеров атомов в ряду La—Lu и Ac—(Lr). Эта тенденция заметна уже на атомных радиусах (см. рис. 16.2); нагляднее всего она видна для  $Lp^{3+}$  и  $Ap^{3+}$  (рис. 16.3). Имеются два заметных различия между этими сериями ионов: а) кривая актиноидного сжатия практически параллельна кривой лантаноидного, но элементы кюрий и берклий обладают несколько большим сжатием, чем это можно было бы ожидать, вероятно, вследствие слабого экранирующего

действия 5f-электронов в этих элементах; б) ход кривой для  $Lp^{3+}$  несколько замедляется у  $Gd^{3+}$  (4f<sup>7</sup>-иона). У  $Cm^{3+}$  подобного эффекта не наблюдается.

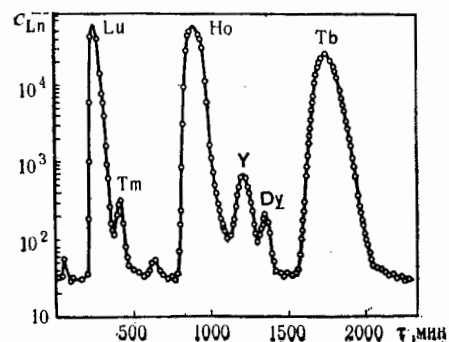


Рис. 16.4. Хроматографическое разделение лантаноидов (элюент—5 %-ный цитратный раствор с pH = 3,2): зависимость концентрации Ln от времени элюирования τ [9]

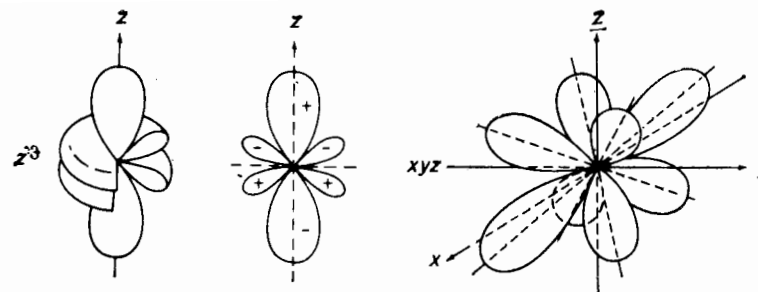


Рис. 16.5. Форма f-орбиталей  $z^3$  и  $xyz$  [10].

Орбитали  $x^3$  и  $y^3$  аналогичны  $z^3$ , но вытянуты вдоль осей  $x$  и  $y$ ;  $z(x^2-y^2)$ ,  $y(z^2-x^2)$  и  $x(z^2-y^2)$  аналогичны  $xyz$ , но повернуты на  $45^\circ$  вокруг осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно

Как следствие сжатия размеры иона  $Ho^{3+}$  оказываются того же порядка, что и у гораздо более легкого  $Y^{3+}$  ( $\approx 90$  пм), похожи и многие их свойства (рис. 16.4). Однако это сжатие не настолько велико, чтобы достигнуть размеров иона  $Sc^{3+}$  (73 пм), но свойства последнего аналогичны свойствам ионов  $Lp^{3+}$ .

Волновые функции f-орбиталей являются нечетными; в октаэдрическом поле f-орбитали распределяются на трех подуровнях  $t_1$ ,  $t_2$  и  $a_2$  (см. разд. 10.6). Полный набор 4f-орбиталей приведен на рис. 16.5. Единого способа изображения f-орбиталей не существует, на рисунке приведен вариант, который называется кубическим, поскольку он удобен для обсуждения свойств f-орбиталей в кубических (октаэдрическом или тетраэдрическом) полях лигандов [10—13].

Подобно другим орбиталям, 4f- и 5f-орбитали не отличаются по угловым составляющим волновой функции, но различаются радиальными составляющими; 5f-орбитали имеют радиальный узел, однако это вряд ли влияет на их химические свойства. Главное различие между рассматриваемыми орбитальными — это их энергии и пространственное расположение; 4f-орбитали, заполняемые в атомах лантаноидов, гораздо ниже по энергии, и поэтому 4f-электроны редко ионизируются и распадаются (отсюда редко встречается состояние  $Lp^{IV}$ ). Напротив, в атомах актиноидов от Th до Bk участвуют в образовании связей 5f-электроны, так что атомы этих актиноидов могут находиться в высоких степенях окисления вплоть до  $Ap^{VII}$ . В этом отношении 5f-электроны напоминают d-электроны переходных элементов.

Спектры поглощения катионов  $Lp^{3+}$  показаны на рис. 16.6. Эти спектры обусловлены f—f-переходами, аналогичными d—d-переходам для катионов d-элементов. В противоположность последним 4f-орбитали лантаноидов лежат в атоме глубже и уширяющее влияние лигандов сведено у них к минимуму. Спектры поглощения катионов лантаноидов имеют



характеристические пики в отличие от размытых спектров катионов  $d$ -элементов, например,  $Ti^{3+}$ .

Спектры поглощения катионов  $Am^{3+}$  приведены на рис. 16.7. Интересно, что  $Am^{3+}$  и катионы более тяжелых актиноидов имеют спектры, сходные с лантаноидами, а  $Pu^{3+}$  и более легкие актиноиды — спектры с расширенными пиками, подобные спектрам катионов  $d$ -элементов. Очевидно, большие размеры  $5f$ -орбиталей в легких актиноидах приводят к более сильному взаимодействию лигандов с ионом металла, в результате чего отчетливо проявляется расширение линий. С ростом заряда ядра  $5f$ -орбитали все больше начинают походить на  $4f$ -орбитали в

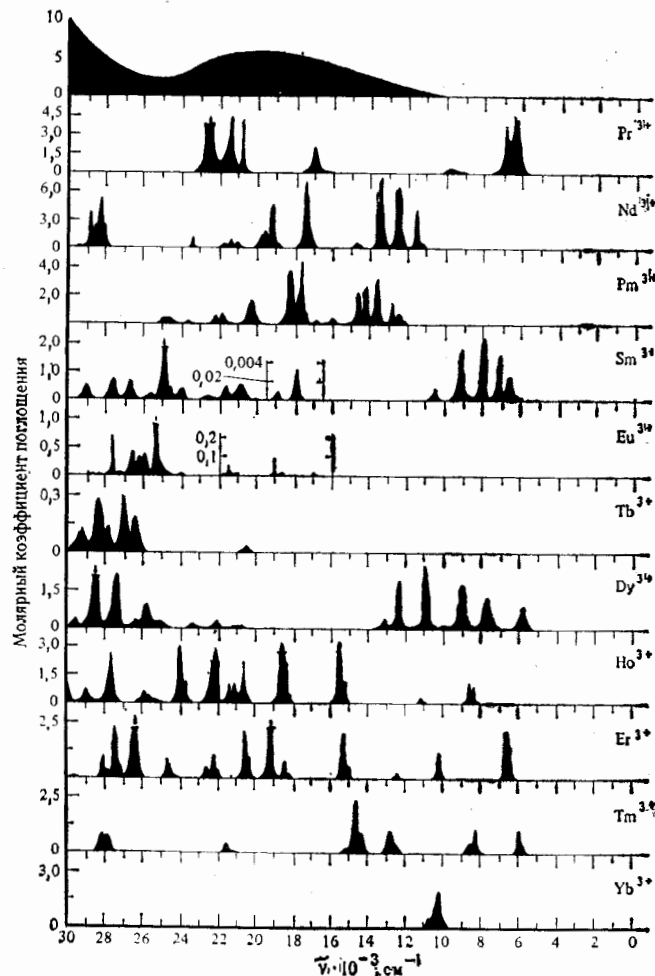


Рис. 16.6. Спектры поглощения катионов лантаноидов(III) и иона  $Ti^{3+}$  (для сравнения) в разбавленном водном растворе [1]

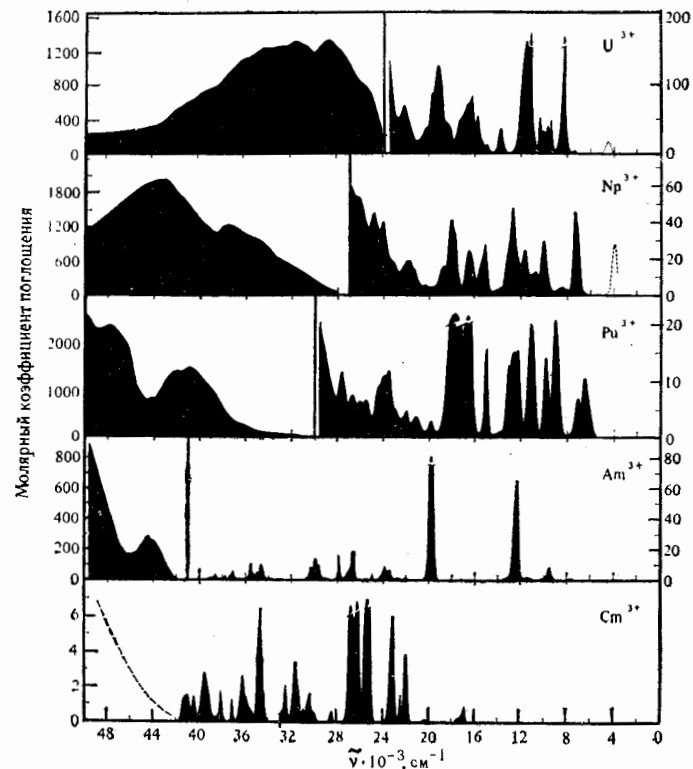


Рис. 16.7. Спектры поглощения катионов актиноидов(III) в разбавленном водном растворе [1]

лантаноидах, отсюда сходство спектров более тяжелых актиноидов со спектрами лантаноидов [1].

## 16.2. КОМПЛЕКСЫ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Лантаноиды ведут себя как типичные жесткие кислоты по отношению к фтору и кислороду в качестве донорных атомов лигандов. В присутствии воды комплексы с лигандами, в которых донорными атомами являются (исключая  $F^-$ ) галогены, азот и сера, неустойчивы. Отсутствие значительного взаимодействия с  $4f$ -орбиталями сводит к минимуму энергию СКП, что уменьшает устойчивость комплексов, но приводит к большему разнообразию в геометрии и координационных числах, например, когда от октаэдрического комплекса осуществляется переход к тригонально-призматической или квадратно-антипризматической форме. Кроме того, комплексы легко диссоциируют в растворе.

Ниже показаны различия между комплексами лантаноидов и типичных *d*-элементов [14]:

	Ионы лантаноидов	Ионы 3 <i>d</i> -элементов
Ионный радиус	106—85 пм	75—60 пм
Обычные КЧ	6,7, 8,9	4,6
Типичные координационные полиэдры	Тригональная призма, квадратная антипризма, додекаэдр	Плоский квадрат, тетраэдр, октаэдр
Связь металл — лиганд	Слабое взаимодействие между 4 <i>f</i> -орбиталями металла и орбиталями лиганда	Сильное взаимодействие 3 <i>d</i> -орбиталей металла с орбиталями лиганда
Сила связи	$F^- > OH^- > H_2O > NO_3^- > Cl^-$	$CN^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^-$
Комплексы в растворе	Быстрый обмен лигандами	Медленный обмен лигандами

Существенное различие проявляется в тенденции к увеличению координационного числа в лантаноидных и актиноидных комплексах. Это особенно заметно у начальных элементов, когда большие по размерам атомы этих элементов координируют небольшие лиганды. Такой эффект проявляется, например, в кристаллах галогенидов лантаноидов  $LnX_3$ . Для лантана координационное число 9 встречается во всех галогенидах, за исключением  $LaI_3$ , а для лютеция только во фториде координационное число больше 6. В растворе степень гидратации также уменьшается при движении вдоль ряда лантаноидов. Это объясняется, в частности, такими данными, как парциальные мольные объемы гидратированных ионов  $Ln^{3+}$  [15]. Поскольку размеры центрального атома уменьшаются, следовательно, симбатно уменьшается и парциальный объем, а с ним и число возможных лигандов вокруг комплексообразователя. Для атома  $Sm^{III}$  исключается одна молекула воды из координационной сферы, и мольный объем из-за этого немного увеличивается, но, начиная с Tb, опять уменьшается (рис. 16.8). Аквакомплексы  $Sm^{III}$  и  $Gd^{III}$  имеют КЧ = 9 и 8.

Трудность разделения ионов лантаноидов(III) связана со схожестью их размеров и зарядов. На первых порах разделение было основано на небольших различиях в растворимости их солей и использовалось в схемах фракционной кристаллизации и осаждения карбонатов и оксалатов лантаноидов. Однако эти методы весьма трудоемки, многостадийны, и сегодня их уже не применяют.

Увеличение кислотности ионов лантаноидов(III) с ростом порядкового номера повышает способность к образованию комплексов, что можно использовать для разделения лантаноидов. На практике ионы  $Ln^{3+}$  осаждают на ионообменных смолах и вымывают оттуда комплексообразующими элюентами, например, растворами цитратов. Теоретически вымывание должно происходить последовательно для разных лантаноидов (см.

рис. 16.4). Эффективность хроматографических методов разделения дает возможность использовать отдельные лантаноиды в промышленных материалах, в частности, при изготовлении кристаллофосфоров цветных кинескопов.

Относительно малую устойчивость лантаноидных комплексов с монодентатными лигандами можно повысить при помощи хелат-эффекта [16]. На рис. 16.9 показана относительная устойчивость различных лантаноидных хелатов. По поведению можно выделить два типа комплексов; примерами первого типа служат комплексы с лигандами edta и dcta, а примером второго — с лигандом dtpa. Комплексы первого типа отвечают (по размерам и заряду ионов  $Ln^{3+}$ ) простой электростатической (или кислотно-основной) концепции. У них наблюдается постоянное увеличение устойчивости при уменьшении ионного радиуса  $Ln^{3+}$ . Перегиб кривой у гадолиния (гадолиниевый угол) можно связать с изменением кристаллических радиусов ионов или, что более вероятно, со слабым стабилизирующим эффектом поля лигандов и частичным расщеплением поля *f*-орбиталей. Иттрий на этой кривой располагается (как и ожидалось по его размерам) очень близко к диспрозию.

Комплексы второго типа характеризуются ростом устойчивости с повышением порядкового номера для легких лантаноидов (подобно первому типу) с углом у гадолиния. Поведение более тяжелых лантаноидов неоднозначно, но чаще проявляется в практической неизменяемости устойчивости, а иногда даже в ее уменьшении с ростом порядкового номера. Положение иттрия на этих кривых различно, он часто располагается до гадолиния.

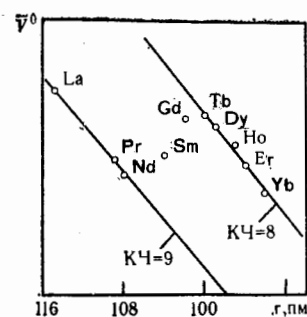


Рис. 16.8. Зависимость координационного числа в аквакомплексах лантаноидов(III) от их парциального мольного объема  $V^0$  и радиуса ионов  $Ln^{3+}$  [15]

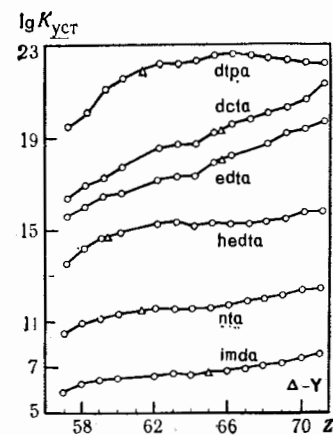


Рис. 16.9. Константы устойчивости хелатных комплексов типа 1 : 1 ионов  $Ln^{3+}$  и  $Y^{3+}$  (для сравнения) с полиаминполикарбоксилат-ионами (imda<sup>2-</sup> — иминодиацетат) [8]

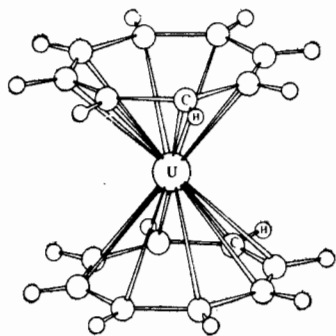


Рис. 16.10. Строение бис(циклооктатетраенил)урана, или ураноцена [26]

Необычное поведение комплексов второго типа обусловлено несколькими факторами. Во-первых, на положение иттрия может влиять поле лигандов, поскольку ион иттрия имеет конфигурацию благородного газа без  $d$ - или  $f$ -орбиталей, которые и обеспечивают энергию СКП в ионах всех лантаноидов, за исключением  $Gd^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ . Это, правда, не

объясняет поведения комплексов с  $Tb^{3+} - Lu^{3+}$ . Во-вторых, аномальное поведение может быть результатом повышения координационного числа ( $KЧ > 6$ ), которое неодинаково вдоль ряда. У некоторого члена ряда уменьшение размеров иона может вызвать исключение одной донорной группы полидентатного лиганда из координационной сферы и уменьшить устойчивость комплекса. Такой элемент может располагаться в различных местах ряда в зависимости от геометрии и пространственных размеров полидентатного лиганда [17].

Хелаты со стерически напряженными  $\beta$ -дикетонами thd и fod интересны своей летучестью [18, 19]. Синтезированы комплексы типа  $[Ln(thd)_3]$ ,  $[Ln(fod)_3]$ ,  $[An(thd)_4]$  и  $[An(fod)_4]$ , которые, несмотря на высокие относительные молекулярные массы (от 950 до 1050 для Ln и от 1300 до 1400 для An), имеют ощутимое давление пара при температурах ниже температуры кипения воды. Летучесть хелатов лантаноидов используется при их разделении методом газовой хроматографии. Их можно применять в качестве антидетонирующих добавок и гомогенных катализаторов, однако наиболее перспективно использование комплексов европия, празеодима и иттербия в качестве эталонных реактивов для ЯМР [20, 21].

Металлорганические соединения лантаноидов и актиноидов сильно отличаются от аналогичных соединений переходных металлов. Лантаноиды и актиноиды в противоположность  $d$ -элементам образуют ионные циклопентадиениды  $Ln(cp)_3$  и  $An(cp)_2$  вместо  $\pi$ -комплексов [22]. Лантаноидные комплексы являются кислотами Льюиса, образующими аддукты с фосфинами, сульфидами, а также с карбонильными и нитрозильными группами [23].

Лантаноиды и актиноиды не образуют обычных металлоценов, но синтезирован новый тип комплексов. Циклооктатетраен  $C_8H_8$ , присоединяя два электрона, образует ароматическую десятиэлектронную  $\pi$ -систему  $C_8H_8^{2-}$ . Этот ион подобен циклопентадиенидному аниону, за исключением того, что он имеет 10 электронов. При взаимодействии с ионами  $U^{4+}$ ,  $Np^{4+}$  или  $Pu^{4+}$  образуются нерастворимые нейтральные комплексы, на-

пример  $[U(C_8H_8)_2]$ . Это соединение имеет сэндвичевое строение (рис. 16.10); по аналогии с ферроценом для него было предложено название ураноцен [24—26]. Синтезированы аналогичные соединения нептуния(IV) и плутония(IV) [27]. Высказано предположение, что в этих соединениях в образовании связей участвуют  $5f$ -орбитали. Набор молекулярных орбиталей приведен на рис. 16.11. Молекулярные орбитали  $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $a_{1g}$ ,  $a_{1u}$  и  $e_{2g}$  подобны орбиталям в ферроцене. Дополнительные орбитали

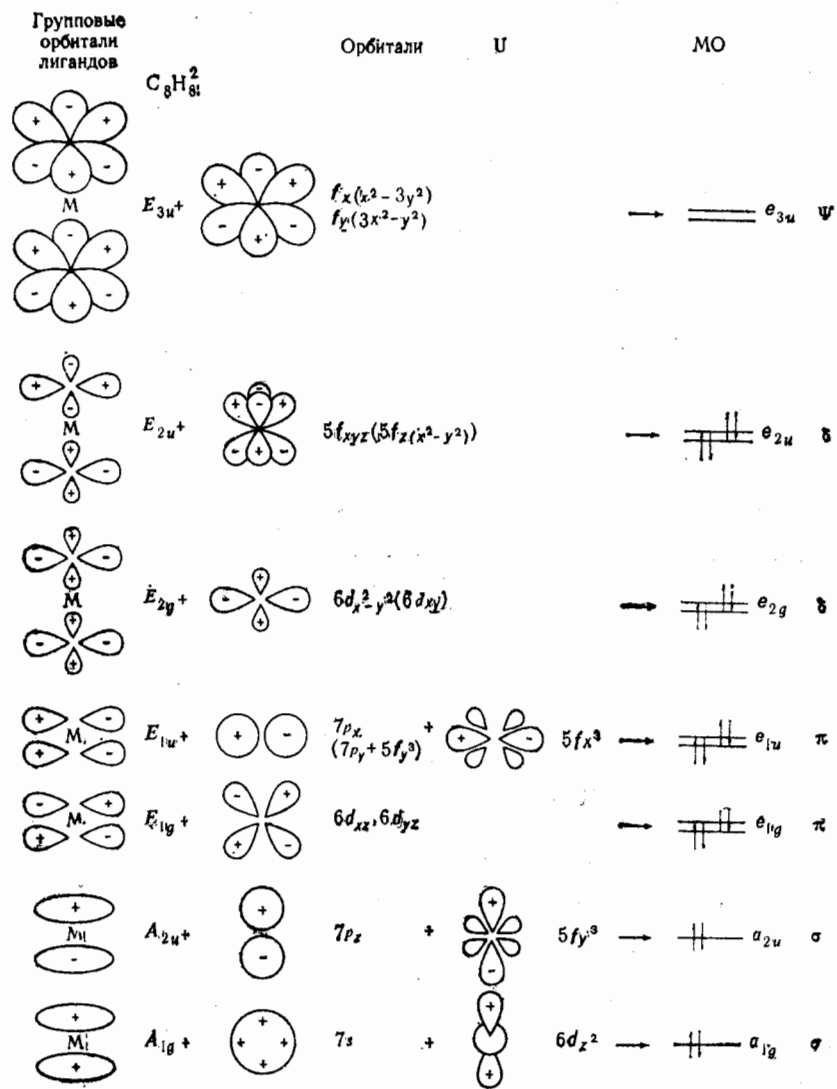


Рис. 16.11. Набор молекулярных орбиталей в ураноцене

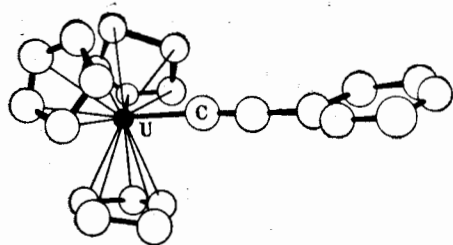


Рис. 16.12. Структура (σ-фенилэтинил)трис(π-циклопентадиенил)-урана [37]

$e_{2u}$  и  $e_{3u}$  образованы из соответствующих комбинаций с  $5f$ -орбиталями.

На этих молекулярных орбиталях располагаются

22 электрона (по  $10e^-$  каждого из лигандов  $C_5H_5^{2-}$  и два  $5f$ -электрона атома  $U^{IV}$ ). В молекулах нептуоцена  $[Np(C_5H_5)_2]$  и плутоноцена  $[Pu(C_5H_5)_2]$  на молекулярной орбитали  $e_{3u}$  находится три и четыре электрона соответственно, так как электронная конфигурация  $Np^{IV} - 5f^3$ , а  $Pu^{IV} - 5f^4$ . Парамагнитность ураноцена и нептуоцена, а также диамагнитность плутоноцена подтверждены экспериментально.

Лантаноиды образуют подобные комплексы с использованием  $4f$ -орбиталей; так, известны комплексы  $[Ln(C_5H_5)_2]^-$  и  $[Ln(C_5H_5)]^+$  для некоторых лантаноидов [28—30].

Описание связей в таких π-комплексах до сих пор противоречиво; одни авторы подчеркивают ковалентный характер связей [24, 25], а другие — ионный, но с учетом вклада  $f$ -орбиталей атомов Ln и An в перекрывание [31—33].

Высокоустойчивые соединения актиноидов, например урана, состава  $U(C_5H_5)_3R$  получены при взаимодействии  $LiR$  или  $Mg(R)X$  с  $U(C_5H_5)_3Cl$  (где R — метил, этил, пропилен, бутил, фенил, бензил, фенилэтинил и другие радикалы) [34—36].

Устойчивость этих соединений приписана координационной жесткости этих комплексов (рис. 16.12). Действительно, три циклопентадиенильных лиганда расположены так, что вращение вокруг оси σ-связи U—C ограничено. Это подтверждается строением молекулы тетракис(циклопентадиенил)урана, в которой четвертый циклопентадиенильный лиганд удаляет остальные три на 10 пм от атома урана по сравнению с расстоянием в  $U(C_5H_5)_3Cl$  [38].

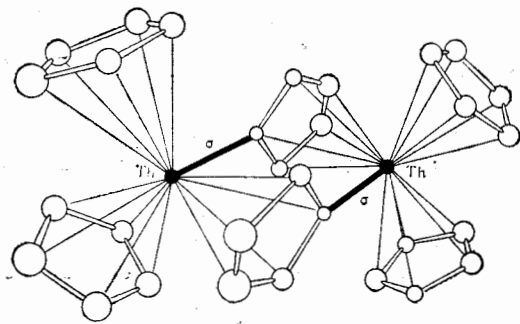
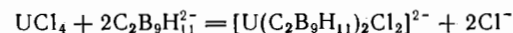


Рис. 16.13. Структура  $[Th_2(cp)_6]$

Аналогичные соединения тория оказались термически даже более устойчивыми, чем соединения урана [39]. Соединения тория при осторожном нагревании до  $170^\circ C$  отщепляют  $RH$  и дают бесцветный продукт. В этом продукте (рис. 16.13) два мостиковых циклопентадиенильных лиганда связаны σ-связью с одним атомом тория (моноганто-связывание) и π-связью с другим атомом тория (пентаганто-связывание) [40].

Получен достаточно устойчивый карборановый комплекс урана [41] по реакции



Повышенная устойчивость приписана большей связывающей способности карболлид-иона  $C_2B_9H_{11}^{2-}$  и его более высокому отрицательному заряду по сравнению с ионом  $C_5H_5^-$ .

### 16.3. ЭЛЕМЕНТЫ, СЛЕДУЮЩИЕ ЗА АКТИНОИДАМИ

Устойчивость ядер атомов трансурановых элементов быстро уменьшается с ростом порядкового номера, и периоды полураспада изотопов этих элементов ( $< 1-3$  с) оказываются чересчур малыми для химического анализа. Правда, совершенствование техники методов химической идентификации позволило изучить некоторые аспекты химии этих элементов. После получения изотопов элементов  $_{101}Md$ ,  $_{102}No$  и  $_{103}Lr$  ряд актиноидов стал завершённым; следующие элементы с порядковыми номерами 104, 105 и 106 оказались по химическим свойствам похожими на гафний, тантал и вольфрам и заняли свои места в группах IVB, VB и VIB соответственно\*.

Проведено много исследований, касающихся возможности существования стабильных изотопов с высокими порядковыми номерами. Теоретические расчеты предсказывают, что наряду с элементами  $_{50}Sn$  и  $_{82}Pb$  необычно высокую стабильность должны иметь ядра элементов 114 и 164 [44]. Указанные порядковые номера были названы магическими числами. Таким образом, можно ожидать синтеза группы элементов с относительно стабильными ядрами в области  $Z = 105 \div 115$ , а в будущем, возможно, и с  $Z = 164$ .

Элемент 103 заканчивает ряд актиноидов; его  $5f$ -подуровень полностью заполнен ( $5f^{14}$ ). В атомах следующих за ним элементов 104 (Ku), 105 (Ns), 106 и т. д. продолжается заполнение  $6d$ -подуровня, начатое у Ac (рис. 16.14). Этот процесс должен закончиться на элементе 112 (экартуть,  $6d^{10}$ ), а затем последует заполнение  $7p$ -подуровня и элемент 118 ( $7p^6$ ) завершит 7 период, подобно другим благородным газам. Элементы 119, 120 и 121 будут уже относиться к 8 периоду и группам IA ( $8s^1$ ), IIA ( $8s^2$ ) и IIIB ( $8s^2 7d^1$ ). В дальнейшем ожидается заполнение  $6f$ - и  $5g$ -подуровней. Правда, из-за близости энергий этих

\* Названия и символы элементов 102 и 103 не являются общепринятыми. Ученые социалистических стран (во главе с академиком Г. Н. Флёрвым), работающие в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна), после синтеза и химической идентификации предложили для этих элементов следующие названия и символы: элемент 102 — жолотий JI, элемент 103 — резерфордий Rf. В американской литературе эти же элементы (без особых на то оснований, а просто якобы ввиду «распространенности») называют так: элемент 102 — нобелий No, элемент 103 — лоурейсий Lr. Названия элементов 104 и 105 являются общепринятыми: элемент 104 — курчатовий Ku, элемент 105 — нильсборий Ns. Для элемента 106 и синтезированных недавно элементов 107, 108 и 109 [42] названия и символы пока отсутствуют. Предложение Международного союза теоретической и прикладной химии [43] давать элементам латинские названия их порядковых номеров, например, элемент 114 — ипиипи-quadium (Uuq) в СССР признано нецелесообразным. — Прим. ред.



(1-й период — 2 элемента, 2-й и 3-й периоды — по 8 элементов, 4-й и 5-й — по 18 элементов, 6-й и предположительно 7-й периоды — по 32 элемента).

Длина периодов также определяет сходство элементов в группах, в частности, меньшее сходство между одними из них и большее — между другими (*вторичная периодичность*). Один из наиболее известных примеров — это большое сходство физико-химических свойств циркония и гафния (IVB группа), ниобия и тантала (VB группа), молибдена и вольфрама (VIB группа), титана и рения (VIIB группа) с одновременным отличием их свойств от свойств их легких аналогов (титана, ванадия, хрома, марганца соответственно), что является результатом лантаноидного сжатия. Наконец, химические свойства элементов 2-го периода (Li—F) резко отличаются от свойств своих более тяжелых аналогов, но приближаются к свойствам более тяжелых элементов последующих периодов (*диагональная периодичность*). Например, хорошо известна диагональ амфотерности Be—Al—Ge—Sb—Po; амфотерный элемент Be не имеет аналогии во IIA группе, но зато похож на элементы следующих групп в проявлении амфотерности.

### 17.1. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПЕРИОДОВ

Во многих отношениях первые десять элементов Периодической системы значительно отличаются от остальных. Водород — первый элемент в Периодической системе, его нельзя причислить с достаточной степенью обоснованности ни к щелочным элементам (IA группа), ни к галогенам (VIIA группа), хотя он имеет некоторые общие свойства и с теми, и с другими. Так, водород в своих соединениях проявляет степень окисления (+I), роднящую его со щелочными элементами, но в отличие от ионов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и Fr<sup>+</sup> свободный катион водорода (протон) H<sup>+</sup>, будучи в 10<sup>5</sup> раз меньше по размерам, чем ионы других элементов, не найден ни в кристаллической решетке, ни в водном растворе. В растворе все ионы гидратированы, но свойства таких катионов, как Na<sup>+</sup>·xH<sub>2</sub>O, обусловлены именно катионом натрия, а свойства гидратированного катиона водорода — это свойства не иона H<sup>+</sup>·xH<sub>2</sub>O, а катиона оксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·xH<sub>2</sub>O (при 20°C его состав H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·3H<sub>2</sub>O). Другими словами, неправомерно сравнивать свойства физической элементарной частицы (протона) и свойства химических частиц — ионов (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и т. п.).

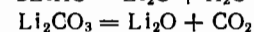
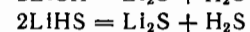
Водород в своих соединениях склонен образовывать ковалентные связи с атомами других элементов. Свойства связей водород — элемент похожи, скорее, на свойства связей углерод — элемент, чем на свойства сильно ионных связей, образованных щелочными элементами. Как и галогены, водород скло-

нен образовывать соединения со степенью окисления (—I), но гидрид-ион H<sup>—</sup>, хотя и существует, менее распространен, чем галогенид-ионы.

В противоположность катиону водорода H<sup>+</sup> гидрид-ион имеет достаточно большие размеры, сравнимые с размерами иодид-иона (208 и 216 пм соответственно). Удерживание двух электронов в частице H<sup>—</sup> представляет известные трудности из-за взаимного отталкивания этих электронов. Поэтому крупно-размерный гидрид-ион является сильно поляризуемым, и на него не распространяется тенденция понижения размеров, роста основности и жесткости, которая наблюдается при переходе от I<sup>—</sup> к F<sup>—</sup>.

Элементы 2-го периода отличаются по свойствам от своих более тяжелых аналогов. Литий аномален среди щелочных элементов и похож на магний больше, чем на элементы своей группы. Во IIA группе бериллий также не похож на магний и щелочноземельные элементы, но имеет много общих свойств с элементом IIIA группы — алюминием. Фтор — это хотя и галоген, но с таким большим набором особенностей, что название «сверхгалоген» не является неожиданным. В целом, атомы всех элементов 2-го периода от Li до F характеризуются (в отличие от тяжелых аналогов в A-группах) большой силой притяжения электронов. Поэтому фтор намного более реакционноспособен, чем хлор, бром или йод, а литий менее реакционноспособен, чем его аналоги (Na—Fr). Конечно, меньшая реакционная способность, присущая литию, компенсируется в водном растворе высокой экзотермической гидратацией его малых по размерам ионов Li<sup>+</sup>. Таким образом, элементы второго периода — это наиболее электроотрицательные и наименьшие по атомным размерам элементы каждой A-группы.

Большая поляризуемая способность катиона Li<sup>+</sup> вызывает дестабилизацию его соединений по сравнению с аналогичными ионными соединениями других щелочных элементов. Например, следующие реакции термического разложения:



протекают при относительно невысоких температурах; в этих условиях гидроксиды, гидросульфиды и карбонаты натрия, калия, рубидия и цезия термически устойчивы.

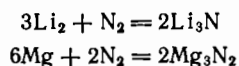
В то же время при сравнении гидридов щелочных элементов обнаруживается большая степень ковалентности связи литий — водород, чем натрий — водород. Отсюда вытекает термическая устойчивость гидрида лития в условиях, когда гидрид натрия разлагается на простые вещества (Na и H<sub>2</sub>).

Обсудим проявление диагональной периодичности у элементов 2-го периода, заключающееся в большей близости свойств элемента 2-го периода и стоящего по диагонали направо и вниз



элемента 3-го периода, чем элемента той же группы в 3-м периоде. Диагональное сходство свойств Li и Mg, Be и Al, C и P связано с ионным потенциалом, т. е. отношением заряда ядра к размерам атомов (разд. 4.5). Рассмотрим некоторые примеры диагонального сходства.

Элементы Li и Mg образуют большой набор алкильных и арильных соединений, которые часто используют и в одинаковых целях в органической химии (LiR и MgRX, реактив Гриньяра). В отличие от остальных щелочных металлов, но подобно магнию, литий непосредственно реагирует с азотом, образуя нитрид:



Растворимость многих солей лития также более схожа с растворимостью соответствующих солей магния, чем солей остальных щелочных элементов.

Элементы Be и Al похожи друг на друга в нескольких отношениях. Так, они имеют сходные значения окислительно-восстановительных потенциалов ( $E^0 = 1,85$  и  $E^0 = 1,66$  В соответственно). Следовательно, взаимодействие и бериллия, и алюминия с кислотой — неокислителем (т. е. за счет восстановления катиона оксония) термодинамически выгодно, но в обоих случаях оно происходит довольно медленно, если поверхность вещества не очищена от прочной оксидной пленки. Близкие значения ионных потенциалов — для  $\text{Be}^{2+}$  6,45, для  $\text{Al}^{3+}$  6,00, приводят к одинаковой для них поляризующей способности и кислотной жесткости катионов. Вследствие этого карбонаты этих элементов весьма устойчивы, гидроксиды — амфотерны, а галогениды сравнимы по кислотности Льюиса.

Химические свойства элементов В и Si также очень сходны. Так, бор в отличие от своего аналога по IIIA группе — алюминия почти не проявляет металлических свойств, но похож на кремний по неметаллическому поведению. И бор и кремний образуют летучие, весьма реакционноспособные молекулярные гидриды, тогда как гидрид алюминия — твердый полимер. Галогениды бора (кроме  $\text{BF}_3$ ) и кремния легко гидролизуются с образованием осадков  $\text{B}(\text{OH})_3$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Примечательно подобие разнообразных кислородсодержащих соединений бора и кремния (боратов, силикатов).

Для пар элементов C и P, N и S, O и Cl диагональное сходство можно заметить в значениях электроотрицательности, например, по Полингу:

	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	

Отсюда вытекает подобие химических свойств соединений C и P, N и S, O и Cl (читателю предоставляется право самому разыскать и отметить такие свойства по материалу предыдущих разделов).

Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютное сходство атомных, молекулярных, термодинамических и других свойств. Так, в своих соединениях атом лития имеет заряд (+1), а атом магния — заряд (+2) в результате того, что валентные уровни их атомных электронных конфигураций  $2s^1$  и  $3s^2$  соответственно. Однако на этом различии кончаются, поскольку свойства уже образовавшихся ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  почти одинаковы, начиная с ионных потенциалов и кончая весьма малой растворимостью карбонатов и ортофосфатов.

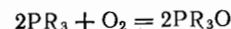
## 17.2. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕГО И ПОСЛЕДУЮЩИХ ПЕРИОДОВ

**Образование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с участием  $d$ -орбиталей.** Неметаллы 3-го и последующих периодов при образовании ковалентных связей могут использовать не только  $ns$ - и  $np$ -орбитали, но и  $nd$ -орбитали. Это обеспечивает дополнительные валентные возможности для атомов этих элементов, которых нет у их легких аналогов.

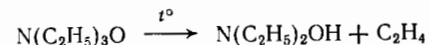
Известно, что атомы элементов 2-го периода проявляют максимальную валентность 4, отвечающую образованию четырех ковалентных связей при гибридизации атомных орбиталей  $sp^3$ :  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Атомы элементов 3-го и последующих периодов способны образовывать 5, 6, 7 и более  $\sigma$ -связей:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$[\text{PCl}_5]^-$	$\text{SF}_6$	$\text{ClF}_5$
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$	$[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$	$[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]^-$	$\text{SeF}_6$	$\text{BrF}_5$
$[\text{InCl}_7]^{4-}$	$[\text{SnF}_6]^{2-}$	$[\text{SbF}_8]^{3-}$	$[\text{TeOF}_5]^-$	$\text{IF}_7$
$[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	$[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$	$\text{BiF}_5$	$[\text{PoCl}_6]^{2-}$	$[\text{IF}_8]^-$

Для этих элементов характерно также участие  $d$ -орбиталей не только в образовании  $\sigma$ -связей, но и в формировании  $\pi$ -связей. Одним из самых характерных примеров являются двойные связи P—O в соединениях типа  $\text{PR}_3\text{O}$ . Эти соединения легко образуются при окислении замещенных фосфинов:

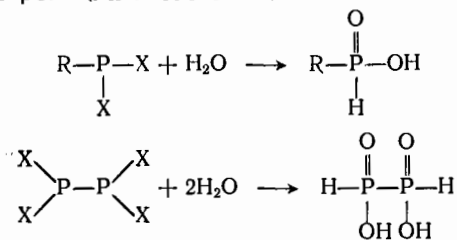


и поэтому алифатические фосфины следует хранить в инертной атмосфере. Арилфосфины более устойчивы, но подвергаются действию более сильных, чем кислород, окислителей. Так,  $\text{PPh}_3$  при взаимодействии с  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KMnO}_4$  переходит в  $\text{PPh}_3\text{O}$ . Это свойство резко отличает  $\text{PR}_3$  от алифатических аминов, которые окисляются в очень жестких условиях до  $[\text{NR}_3\text{OH}]^+$  и  $\text{NR}_3\text{O}$ , но последние термически неустойчивы, например:

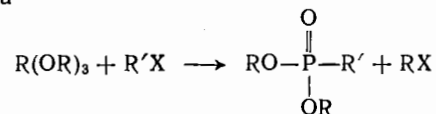


Соединения  $\text{PR}_3\text{O}$ , напротив, весьма устойчивы; они не восстанавливаются даже при нагревании с металлическим натрием.

Склонность атомов фосфора образовывать кратные связи с кислородом весьма значительна. Например, при гидролизе  $PX_3$  ( $X$  — галоген) получается не  $P(OH)_3$ , а  $H_2(PHO_3)$  с координационным числом атома фосфора, равным 4. Аналогично протекают и другие реакции этого типа:



Склонность к образованию связей  $P=O$  объясняет перегруппировку Арбузова



и подобные реакции типа



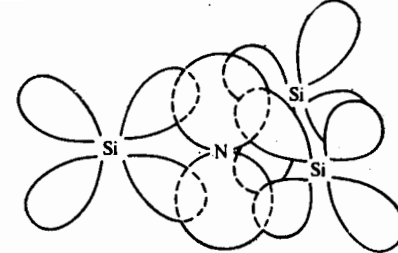
В этих реакциях образование соединений  $PR'(OR)_2O$  и  $P(OR)_2Cl(O)$  со связями  $P=O$  предпочтительнее образования квазифосфониевых солей  $[PR'(OR)_3]X$  и  $[P(OR)_3Cl]Cl$ .

Различие свойств  $PR_3O$  и  $NR_3O$  связано с полярностью этих молекул. Дипольный момент  $NMe_3O$  составляет  $16,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а  $PEt_3O$  —  $14,6 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, т. е. значительно ниже. Этим обусловлена склонность первых образовывать гидраты  $NR_3O \cdot H_2O$  высокой основности, что нехарактерно для  $PR_3O$ . Ясно, что связь  $N-O$  в  $NEt_3O$  является одинарной, тогда как связь  $P-O$  в  $PEt_3O$  — двойная вследствие  $d_{\pi}(P) - p_{\pi}(O)$ -взаимодействия. Отсюда ее повышенная прочность и меньшая длина, что обеспечивает меньший дипольный момент молекулы  $PEt_3O$ , чем у  $NEt_3O$ . Высокая прочность двойной связи  $P=O$  подтверждена экспериментально: так, в разных соединениях энергия разрыва связи  $P=O$  составляет 500—600 кДж/моль, тогда как на разрыв связи  $N-O$  затрачивается 200—300 кДж/моль [1, 2].

Интересно сравнение соединений  $R_3P=CH_2$ , изоэлектронных с  $PR_3O$ , с соответствующими соединениями  $R_3N^+ - C - H_2$ . Различие в кратности связей (двойная связь для фосфора, одинарная — для азота) отражается на реакционной способности этих соединений. Производные аммиака весьма основны и реакционноспособны, а производные фосфина достаточно инертны и так малоосновны, что не подвергаются протолиту в воде и в ней не растворяются.

Приведем некоторые доказательства участия  $d$ -орбиталей в связывании, вытекающие из значений валентных углов. Моле-

Рис. 17.1. Перекрытие одной  $p(N)$ -орбитали с тремя  $d(Si)$ -орбиталями при образовании четырехцентровой  $\pi$ -связи  $N-Si$  в молекуле  $N(SiH_3)_3$



кула триметиламина  $NMe_3$  имеет незавершенное тетраэдрическое строение, как и молекула аммиака (гибридизация  $sp^3$ ); валентный угол  $CH_3-N-CH_3$  равен  $107,8^\circ$ . Молекула трисилиламина  $N(SiH_3)_3$  имеет, однако, плоское треугольное строение. Это явное свидетельство  $sp^2$ -гибридизации атомных орбиталей азота в этой молекуле. Неподделенная пара атома азота будет в данном случае делокализованной по трем связям  $Si \cdots N$  в результате четырехцентрового  $p_{\pi}(N) - d_{\pi}(Si)$ -взаимодействия (рис. 17.1).

Подобные результаты получены при определении валентных углов в силиловых и метиловых эфирах и соответствующих тиоцианатах (рис. 17.2). В соединениях  $(CH_3)_2O$  атомные орбитали кислорода гибридизованы по типу  $sp^3$  с двумя неподделенными парами электронов (отсюда наблюдаемый валентный угол  $111^\circ$  для связей  $C-O-C$ , близкий к тетраэдрическому углу), тогда как в соединении  $(SiH_3)_2O$  атом кислорода находится в  $sp^2$ -гибридизации с одной неподделенной парой электронов (валентный угол  $144^\circ$  для связи  $Si-O-Si$ , что отвечает искаженной треугольной форме). Соответственно связи  $C-O$  в первом соединении одинарные, а связи  $Si-O$  во втором — кратные с вкладом от делокализованного  $p_{\pi}(O) - d_{\pi}(Si)$ -взаимодействия.

Аналогично, в молекуле метилтиоцианата  $CH_3N=C=S$  атом азота имеет неподделенную пару на  $sp^2$ -гибридной орбитали, что приводит к изогнутой форме молекулы, тогда как в соответствующем соединении кремния эта пара участвует в  $\pi$ -связывании, а сама молекула линейная (атом азота находится в  $sp$ -гибридизации).

Указанные различия в строении  $(CH_3)_2O$  и  $(SiH_3)_2O$  объясняют их различную основность. Экспериментально обнаружено, что диметиловый эфир образует аддукт с  $BF_3$  состава  $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ , а соединение  $(SiH_3)_2O$  в реакцию с  $BF_3$  не вступает; другими словами, силиловый эфир обладает очень низкой основностью. По этой же причине  $NMe_3$  образует ониевые соеди-

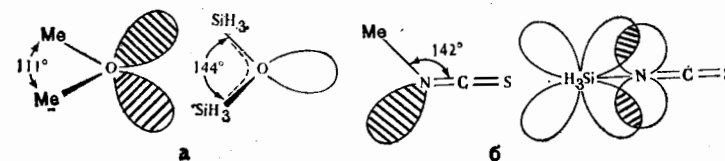
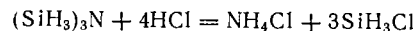
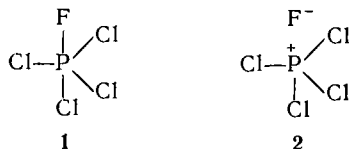


Рис. 17.2. Строение молекул эфиров  $(CH_3)_2O$  и  $(SiH_3)_2O$  (а) и соответствующих тиоцианатов (б)

нения, например  $(\text{NHMe}_3)\text{Cl}$ , а трисилиламин разлагается хлороводородом:

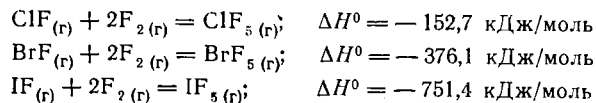


Участие  $d$ -орбиталей в образовании связей для элементов 3-го и последующих периодов нельзя объяснить полностью в рамках метода ВС. Действительно, для промотирования валентного электрона атома, например фосфора, на  $3d$ -орбиталь требуется достаточно высокая энергия, которая может и не компенсироваться при образовании двух дополнительных связей в молекулах  $\text{PX}_5$ . Кроме того, перекрывание  $d$ -орбиталей — достаточно слабое вследствие экранирования этих орбиталей от ядра атома. В связи с этим интересен такой факт. Для соединения  $\text{PCl}_4\text{F}$  можно предположить две канонические формы — ковалентную и ионную:



В форме 1 гибридизация орбиталей атома P будет  $sp^3d$ , а в форме 2 —  $sp^3$ . Полинг полагал, что реальное соединение будет состоять из молекул с ослабленной ковалентной связью P—F. Экспериментально обнаружены обе формы, т. е. существуют два изомерных соединения — ковалентный фторид-тетрахлорид фосфора  $\text{PCl}_4\text{F}$  и ионный фторид тетрачлорфосфония  $(\text{PCl}_4)^+\text{F}^-$ , первое из которых — жидкое, а второе — твердое вещество при комнатной температуре. Таким образом, стабилизация молекулы  $\text{PCl}_4\text{F}$  за счет пятой связи P—F (по сравнению с ионом  $\text{PCl}_4^+$  весьма мала. Известно, что при переходе от  $\text{PF}_3$  к  $\text{PF}_5$  средняя энергия связи P—F уменьшается на  $\approx 61$  кДж/моль, поэтому возможна стабилизация ионного строения не только в  $(\text{PCl}_4)^+\text{F}^-$ , но и в еще большей степени в соединении  $(\text{PBr}_4)^+\text{F}^-$ . У  $\text{PBr}_5$  также выделено два изомера: ковалентный пентабромид фосфора  $\text{PBr}_5$  и ионный бромид тетрабромфосфония  $(\text{PBr}_4)^+\text{Br}^-$ .

Если разность электроотрицательностей элементов велика, то стабилизация высоких степеней окисления центральных атомов может стать значительной. Так, из всех пентафторидов галогенов наибольшей устойчивостью будет обладать пентафторид иода:



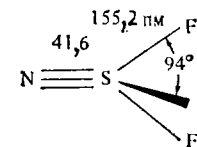
Описание строения соединений элементов 3-го и последующих периодов, в молекулах которых содержатся связи с участием  $d$ -орбиталей этих элементов, методом МО более кор-

ректно. Концепция многоцентровых молекулярных орбиталей свидетельствует, что образование дополнительных связей (или типа  $\sigma$ , или  $\pi$ ) всегда выгодно (и энергетически, и геометрически), если электроны занимают связывающие или, в крайнем случае, несвязывающие орбитали. Таким образом, подтверждается участие  $d$ -орбиталей в связывании и объясняется устойчивость образующихся частиц.

Известно, что энергия  $d$ -орбиталей в свободном атоме, например, в атоме серы, и в связанном, например, в  $\text{SF}_6$ , различна. Для соединений неметаллов экспериментальное определение энергии  $d$ -орбиталей затруднительно, но легко показать, что если валентный уровень свободного атома Ti  $4s^23d^2$  (по принципу минимума энергии), то в ионе  $\text{Ti}^{2+}$  он будет  $3d^2$ , а не  $4s^2$  (при двойной ионизации как бы удаляются два  $4s$ -электрона). Справедливо утверждение, что при возрастании заряда на атоме (в свободном ионе, в полярной молекуле) энергия  $d$ -орбиталей будет снижаться и они станут доступными наряду с  $ns$ - и  $np$ -орбиталями для связывания с участием атомов неметаллов.

Следует учитывать и геометрические особенности  $d$ -орбиталей. В свободном атоме  $d$ -орбитали, как известно, большие по размерам и размытые в пространстве. При появлении реальных или эффективных зарядов на атоме неметалла  $d$ -орбитали уменьшаются в размерах и сжимаются в пространстве, что приводит к усилению их перекрывания с атомными орбиталями партнера по связи. Так, квантовомеханические расчеты показывают, что в  $\text{SF}_6$   $3d$ -орбитали атома серы сокращаются до размеров, отвечающих эффективному перекрыванию; максимум электронной плотности будет находиться на расстоянии  $\approx 130$  пм от ядра, т. е. значительно ближе, чем в свободном атоме серы (ван-дер-ваальсов радиус атома серы составляет 180 пм).

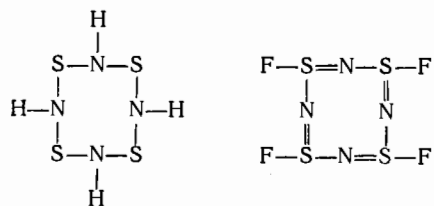
Сжатие  $d$ -орбиталей доказано экспериментально. Рассмотрим соединение  $(\text{SN})\text{F}_3$ , которое весьма устойчиво; оно не реагирует с аммиаком при комнатной температуре, с хлороводородом — даже при нагревании и с металлическим натрием — при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$ :



Длина связи S—N составляет 141,6 пм, это самая короткая из известных связей между серой и азотом. Углы между связями F—S—F свидетельствуют о  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома S (одна  $\sigma$ -связь S—N и три  $\sigma$ -связи S—F). Кроме того, образуются две  $\pi$ -связи S—N в результате  $d_\pi(\text{S})-p_\pi(\text{N})$ -взаимодействия. Эффективное (тройное) связывание атомов серы и азота может осуществляться только при сжатии  $d$ -орбиталей вследствие индуктивного действия атомов фтора. Длина связи

S—N в этом соединении также согласуется с предположением о ее тройной кратности. Более точные расчеты по аппроксимации различных связей S—N показывают, что порядок связи равен 2,7. Так, длина одинарной связи S—N в молекуле HSO<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>) равна 174 пм, а длина двойной связи S—N в S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> — 154 пм.

Влияние электроотрицательного заместителя прослеживается при сравнении строения кажущихся идентичными молекул S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> и S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>. Экспериментально, однако, доказано, что они имеют разное строение: S<sub>4</sub>(NH)<sub>4</sub> и (SF)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Их графические модели Льюиса следующие:



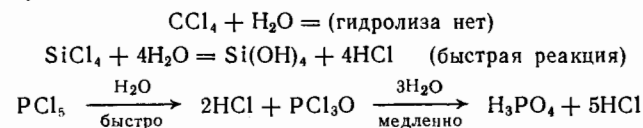
Возникает вопрос, почему при замене атомов Н на атомы F происходит не простое замещение, а изомеризация связей цикла, и атомы F оказываются связанными не с атомами N (как были связаны атомы Н), а с атомами серы. Аргументы для объяснения этого факта весьма многочисленны. Во-первых, связь N—Н прочнее, чем связь S—Н (энергия разрыва связи N—Н в NH<sub>3</sub> равна 391 кДж/моль, а энергия связи S—Н в H<sub>2</sub>S равна 347 кДж/моль). Поэтому образование σ-связей S—Н и, следовательно, σ,π-связей S=N в молекуле S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> маловероятно. Во-вторых, π-связыванию S—N благоприятствуют атомы электроотрицательного элемента (фтора), а атомы более электроположительного элемента (водорода) нет. В-третьих, смещение атомов Н от N к S не компенсируется в гипотетической молекуле (SH)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, поскольку π-связывание не возникает, а σ-связи элемент — водород ослабляются.

Рассмотрим еще несимметричную замену боковых заместителей, например, в (PF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Это соединение — плоский цикл (P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>). Если теперь два атома фтора при одном атоме фосфора заменить на более объемистые группы Ph, то в продукте состава (PPh<sub>2</sub>)(PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub> цикл изгибается, и его фрагмент PPh<sub>2</sub> приподнимается над плоскостью (PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub> на 20,5 пм [3]. Более электроположительные, чем фтор, группы Ph вызывают расширение d-орбиталей связанного с ними атома фосфора, перекрытие d<sub>π</sub>(P)—p<sub>π</sub>(N)-орбиталей становится невозможным, и происходит искажение плоского цикла.

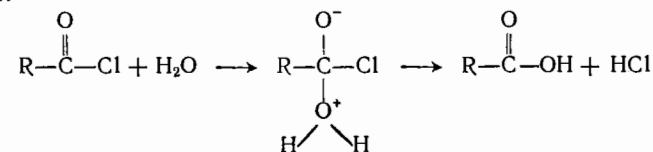
Вернемся еще раз к проблеме диагональной периодичности. И кремний, и фосфор образуют водородные соединения, имеющие много общего с алканами. Близость электроотрицательности, эффективных зарядов, размеров атомов фосфора и угле-

рода больше сближают водородные соединения этих элементов, чем водородные соединения углерода и кремния: так, полярность связи P—H ближе к полярности связи C—H, чем полярность связи Si—H. Это сходство химии фосфора и углерода позволило Ван Везеру [4] предложить выделить химию фосфора из неорганической химии в отдельную область, подобную органической химии углерода.

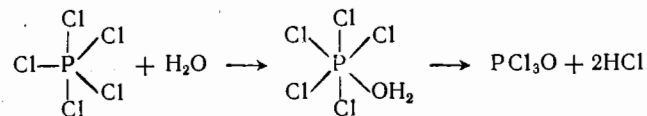
Однако в химии кремния и фосфора есть один аспект, который существенно отличает их от углерода. Рассмотрим следующие реакции:



В противоположность химической инертности галогенидов углерода галогениды кремния и фосфора исключительно реакционно-способны по отношению к воде (гидролизуются во влажном воздухе). Объяснение реакционной способности этих галогенидов базируется на примерно сходной реакционной способности ацилгалогенидов, в которых связь углерод — галоген легко разрушается:

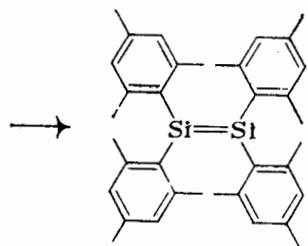
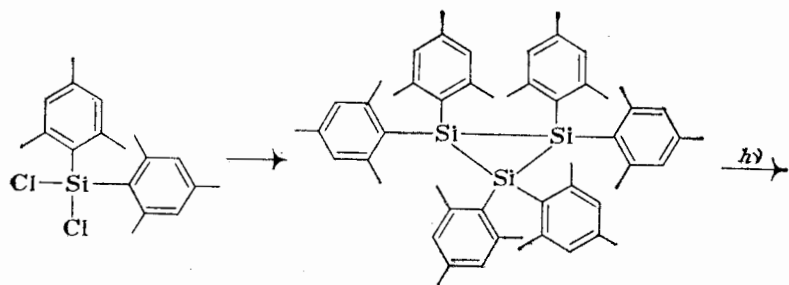


Ненасыщенность карбонильной группы обеспечивает возможность увеличения координационного числа углерода от 3 до 4 из-за снижения энергии активации. Тетрагалогенид углерода не может вступать в подобные реакции, а галогениды кремния и фосфора могут использовать для этой цели свои 3d-орбитали:

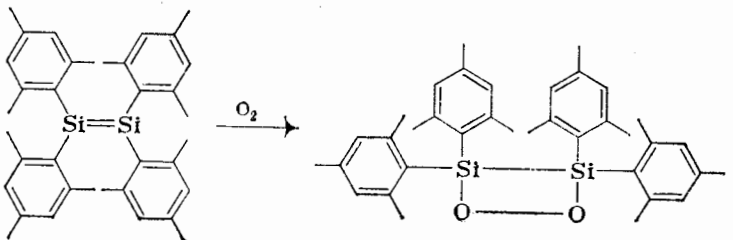
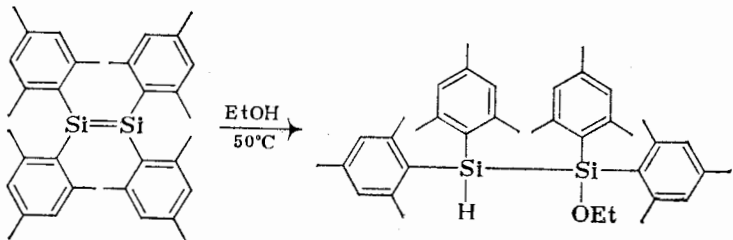
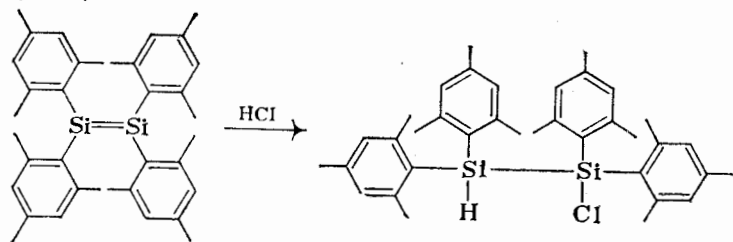


Такая повышенная реакционная способность, как у соединений кремния и фосфора типична для всех тяжелых неметаллов в отличие от элементов 2-го периода.

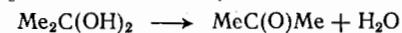
**Образование π-связей с участием p-орбиталей.** На основании положения углерода и кремния в Периодической системе элементов химии давно ожидали синтеза соединений кремния с кратными связями Si—Si, подобными связям углерод—углерод в ненасыщенных этиленовых углеводородах. В 1981 г. были получены первые соединения кремния, содержащие связи C=Si [5] и связи Si=Si [6, 7]. Одно из соединений со связью Si=Si получено при перегруппировке замещенного циклотрисилана:



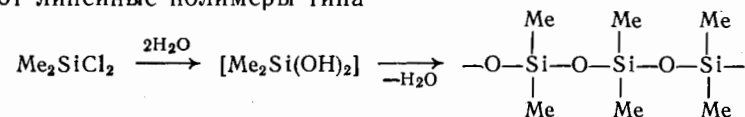
Двойная связь Si=Si проявляет те же свойства, что и связь C=C в алкенах. Так, ее можно разорвать различными способами, например:



И все же в химии кремния и углерода больше различий, чем сходства. Многие соединения кремния, которые по составу аналогичны соединениям углерода, имеют совсем другое строение. Так, диоксид углерода — газообразный мономер, а диоксид кремния — это кристаллический полимер со связями Si—O. Органические диолы неустойчивы и переходят в мономерные кетоны



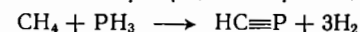
а аналогичные, также неустойчивые соединения кремния образуют линейные полимеры типа



Возможны две причины неустойчивости двойных связей Si=Si, включающих  $p_\pi-p_\pi$ -взаимодействие. Во-первых, из-за большей длины  $\sigma$ -связи Si—Si (по сравнению с  $\sigma$ -связью C—C) перекрывание  $p$ -орбиталей ухудшается. Во-вторых, возможно участие  $d$ -орбиталей в образовании связей, что делает более выгодным формирование двух дополнительных  $\sigma$ -связей кремний — элемент вместо связи Si=Si. Вклад  $d$ -орбиталей приведет к усилению связей кремний — элемент, причем по оценке [8] они будут в два раза прочнее, чем связи Si=Si, образованные с участием только  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей.

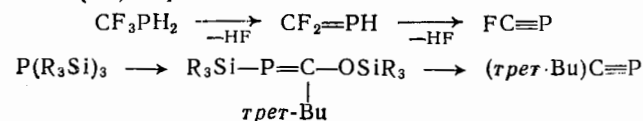
Рассмотрим участие  $p$ -орбиталей атомов фосфора (по сравнению с атомами азота) в образовании  $\pi$ -связей. При комнатной температуре азот существует в виде устойчивых молекул  $\text{N}_2$ , в которых атомы азота соединены прочной тройной связью (энергия разрыва 946 кДж/моль). Белый фосфор состоит из молекул  $\text{P}_4$ , а черный фосфор — термодинамически устойчивая модификация — представляет собой полимер. При температурах  $> 800^\circ\text{C}$  из молекул  $\text{P}_4$  образуются молекулы  $\text{P}_2$ . Эти молекулы значительно менее устойчивы, чем молекулы  $\text{N}_2$  (энергия разрыва связи в  $\text{P}_2$  равна 488 кДж/моль). Возможно, что для фосфора, как и для кремния, образование нескольких одинарных  $\sigma$ -связей выгоднее формирования одной кратной связи.

В 1961 г. получен фосфорный аналог циановодорода  $\text{HC}\equiv\text{N}$  с помощью электрического разряда по реакции [9]



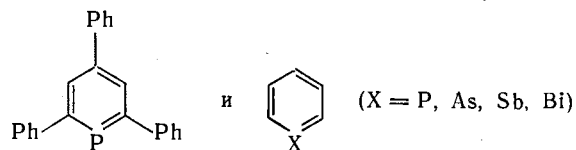
В отличие от устойчивого циановодорода соединение  $\text{HCP}$  — легко самовозгорающийся газ; он полимеризуется выше  $-130^\circ\text{C}$ .

Синтезированы и другие соединения, содержащие кратные связи C≡P [10, 11]:

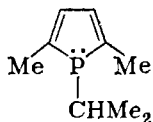


Выделены также замещенные фосфаалкены состава  $R_2C=PR$ . Эти соединения оказались устойчивыми только для крупноразмерных заместителей, таких, как 2,6-диметилфенил или 2,4,6-триметилфенил [11].

В работах [12, 13] получены аналоги пиридина  $C_5H_5N$ , содержащие вместо атома N атом P, а также As, Sb или Bi:



В этих соединениях в циклической  $\pi$ -системе принимают участие и  $p$ -орбитали атомов P, As, Sb или Bi. Напротив, в фосфорсодержащем аналоге пиррола

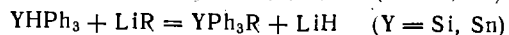
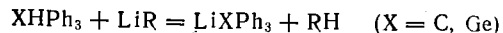


окружение атома P — незавершенное тетраэдрическое ( $3\sigma$ -связи P—C и одна неподеленная пара электронов). Здесь атом P не образует  $\pi$ -связей [14].

**Вторичная периодичность.** Свойства элементов А-групп Периодической системы изменяются в целом с повышением порядкового номера в одном направлении — от неметаллических к металлическим. Такое изменение монотонное, например, для первой энергии ионизации (ее значение монотонно уменьшается для атомов элементов каждой группы при возрастании  $Z$ ). Однако многие свойства изменяются не монотонно, а периодически, особенно для элементов IIIA, IVA, VA, VIA и VIIA групп.

Рассмотрим тенденцию элементов 4-го периода, находящихся в VA—VIIA группах (As, Se, Br) образовывать неустойчивые соединения в высшей степени окисления. Так, из всех пентагалогенидов мышьяка до сих пор получен только  $AsF_5$ , хотя  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbBr_5$  существуют. Гексафторид селена  $SeF_6$  отличается меньшей термодинамической устойчивостью ( $\Delta G_{298}^\circ = -1017$  кДж/моль), чем соответствующие фториды серы и теллура ( $\Delta G_{298}^\circ = -1117$  и  $-1273$  кДж/моль). Энергия разрыва первой связи Se—F в  $SeF_6$  на 42 кДж/моль меньше, чем такая энергия для  $SF_6$  и  $TeF_6$ . В VIIA группе атомы  $Cl^{VII}$  и  $I^{VII}$  образуют устойчивые кислородсодержащие анионы  $ClO_4^-$  и  $IO_4^-$ , тогда как пербромат-ион  $BrO_4^-$ , синтезированный в 1968 г., является очень сильным окислителем.

Подобные аномалии в химическом поведении элементов наблюдаются в IIIA и IVA группах. Так, германий в своих свойствах больше похож на углерод, чем на ближайшие аналоги — кремний и олово [15]. Например, при обработке моногалогензамещенных водородных соединений этих элементов цинком и хлороводородом восстановление наблюдается только у углерода и германия; при этом образуются  $CH_4$  и  $GeH_4$ , но не  $SiH_4$  и  $SnH_4$ . Трифенилметан и трифенилгерман реагируют с  $LiR$  иначе, чем трифенилсилан и трифенилстаннан:

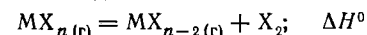


Для галлия также характерны аномалии [16]. У него меньший ковалентный радиус по сравнению с радиусом алюминия, а значения первых энергий ионизации атомов этих элементов близки (для Ga 579, Al 578 кДж/моль). Сумма первых трех энергий ионизации для элементов IIIA группы ясно указывает на наличие вторичной периодичности в группе: 6887 (B), 5044 (Al), 5521 (Ga), 5084 (In), 5439 кДж/моль (Tl).

Многие аномалии, описанные выше, можно объяснить влиянием так называемой инертной пары  $s$ -электронов. Так, для углерода двухвалентность нехарактерна (известны только некоторые малоустойчивые карбеновые и метиленовые промежуточные продукты), но для германия, олова и свинца она очень распространена. Соединения состава  $MR_2$  [где  $M = Ge, Sn, Pb$ ; R — крупноразмерные заместители типа  $CH(SiMe_2)_2$ ] существуют в растворе как диамагнитные мономеры (с двухвалентными атомами M), правда, в твердом состоянии они димеризуются до  $R_2M-MR_2$  [17, 18]. В неорганических соединениях степень окисления (II) является обычной для олова и устойчивой для свинца. Также устойчивы состояния  $Tl^I$  (IIIA группа) и  $Bi^{III}$  (VA группа).

Указанные выше двухвалентность Ge, Sn и Pb в ковалентных соединениях и степени окисления  $Sn^{II}$ ,  $Pb^{II}$  и  $Bi^{III}$  в ионных соединениях проявляют атомы этих элементов, не потерявшие своих  $s$ -электронов и участвующие в образовании связей  $p$ -электронами. Такая пара  $s$ -электронов была названа инертной; предполагают даже, что нереакционность ртути есть следствие инертности ее валентных  $s$ -электронов ( $5d^{10}6s^2$ ). Однако стереохимически эта пара электронов инертна не у всех элементов (так, в соединениях  $Sn^{II}$  она находится на гибридной орбитали), но у большинства из них, например в таких ионах, как  $[SbBr_6]^{3-}$  и  $[TeCl_6]^{2-}$  (см. разд. 6.1).

Инертную пару  $s$ -электронов можно обнаружить экспериментально по энтальпии реакций термической диссоциации галогенидов:



Например, значения  $\Delta H^\circ$  для реакций диссоциации трихлоридов элементов IIIA группы следующие: 301 (B), 335 (Al), 343 (Ga), 305 (In), 209 кДж/моль (Tl). Следовательно, разложение протекает наиболее легко для  $TlCl_3$  с образованием устойчивого хлорида таллия (I)  $TlCl$ , что свидетельствует об инертности пары  $6s$ -электронов.

Аналогичные данные по энтальпии диссоциации (в кДж/моль) для  $MX_4$  представлены ниже:

	$MF_4$	$MCl_4$	$MBr_4$	$MI_4$
Ge	694	381	259	167
Sn	544	276	243	142
Pb	385	121	88	17

Как видно, тетрагалогениды свинца оказываются самыми неустойчивыми, а дигалогениды свинца — самыми устойчивыми в ряду  $Ge-Sn-Pb$ , что также подтверждает инертность конфигурации  $6s^2$  для свинца (II).

Относительная неустойчивость высшей степени окисления для тяжелых элементов групп объясняется общим ослаблением связей  $M-X$  в соединениях с более высокой степенью окисления M и при более высоком его порядковом номере, что иллюстрируется данными о энергии разрыва связей  $M-X$  в различных галогенидах германия, олова и свинца (в кДж/моль):

	$MF_2/MF_4$	$MCl_2/MCl_4$	$MBr_2/MBr_4$	$MI_2/MI_4$
Ge	481/452	385/354	326/275	264/218
Sn	481/414	386/323	329/273	262/205
Pb	394/330	304/240	260/200	205/140

В результате этих двух тенденций энергетическое различие между четырьмя более слабыми связями в  $MX_4$  и двумя несколько более сильными связями в  $MX_2$  становится минимальным у галогенидов свинца.

В работе [19] проведен более подробный анализ факторов, влияющих на ослабление связей  $M-X$ . Известно, что электроотрицательность элементов Ga,

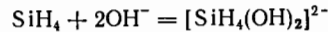


In, Tl и Ge, Sn, Pb примерно одинакова (1,6—1,8). Следовательно, по существу постоянным будет ионный характер связей, а поэтому ослабление энергии связи — это результат уменьшения ковалентного вклада в связывание.

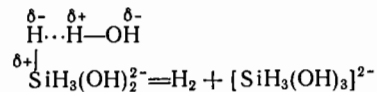
Относительно малое снижение средней энергии связи при переходе от низшей степени окисления к высшей может быть объяснено тем, что энергия возбуждения  $s^2p^1 \rightarrow s^1p^{2+1}$  почти полностью компенсируется энергией возрастающего перекрытия гибридных орбиталей. Малая прочность связей, присущая тяжелым элементам групп, возникает вследствие более слабого перекрытия орбиталей их атомов и отталкивания внутренних электронов, наиболее четко проявляющихся у Ga и Ge (первые послепереходные элементы 4-го периода) и у Tl и Pb (первые послелантаноидные и послепереходные элементы 6-го периода).

С позиций концепции об инертной паре  $s$ -электронов интересно обсудить значения электроотрицательности для Ge, Sn, Pb. Впервые в работе [15] было отмечено, что значение  $L_8$  (по Полингу) для Si, Ge, Sn и Pb не адекватно описывает свойства этих элементов. Так, тенденция к параллелизму в свойствах германия и углерода (см. выше) требует, чтобы электроотрицательность германия была выше, чем у кремния.

Известно, что  $\text{SiH}_4$  реагирует в водном растворе даже с небольшим количеством ионов  $\text{OH}^-$ , тогда как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  и  $\text{SnH}_4$  не взаимодействуют и с избытком гидроксид-ионов. Вначале атом Si насыщает свою координационную сферу двумя лигандами  $\text{OH}^-$ :



а затем реагирует с молекулами воды (показана одна стадия):



Поскольку реакция протекает легко, разделение зарядов в силане ( $\text{H}^{\delta-}$  и  $\text{Si}^{\delta+}$ ) большое и, следовательно, велико различие в электроотрицательности кремния и водорода. Устойчивость германа и станнына в этих условиях объясняется отсутствием больших эффективных зарядов  $\text{M}^{\delta+}$  и  $\text{H}^{\delta-}$ , т. е. по электроотрицательности Ge и Sn ближе к водороду, чем кремний.

Вернемся к данным по энергиям разрыва связей  $\text{M}-\text{X}$  в галогенидах Ge, Sn и Pb. Хотя энергии гомоатомных связей Si—Si и Ge—Ge почти идентичны (188 и 186 кДж/моль), энергия связи Ge—X на 21—113 кДж/моль меньше, чем для Si—X (энергии разрыва связей Si—X в  $\text{SiX}_4$  равны для  $\text{SiF}_4$  565,  $\text{SiCl}_4$  380,  $\text{SiBr}_4$  310 и  $\text{SiI}_4$  230 кДж/моль). Это различие в энергии также свидетельствует о более высокой электроотрицательности германия, чем кремния. Рассчитанные авторами работы [15] значения электроотрицательности элементов IVA группы (при  $sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей) составляют для C  $\approx$  2,60, Si 1,91, Ge 2,00, Sn 1,94 и Pb 2,23. Наличие вторичной периодичности очевидно.

Наблюдающиеся аномалии в монотонности свойств в группах элементов могут быть обобщены следующим образом. Те элементы, которые в Периодической системе стоят непосредственно за элементами с впервые заполненным подуровнем данного типа ( $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), будут проявлять сниженную тенденцию к образованию устойчивых соединений в их высшей степени окисления [20]. Это согласуется с химическим поведением послелантаноидных элементов Hf—Rn (у лантаноидов впервые заполняется  $f$ -подуровень) и послепереходных элементов Ga—Kг (у переходных элементов 4-го периода впервые заполняется  $d$ -подуровень). Аналогично, натрий и магний образуют менее устойчивые соединения, чем следовало бы ожидать, основываясь на поведении их более легких (Li, Be) или более тяжелых (K, Ca) аналогов [21]. Натрий и магний — это элементы, которые идут непосредственно после элементов с впервые заполняемым  $p$ -подуровнем. Это обобщение может быть использовано для предсказания некоторых химических свойств сверхтяжелых элементов, расположенных за актиноидами [20].

17.1. Разделение циркония и гафния — технологически весьма трудная задача. Объясните, почему.

17.2. Предложите возможное объяснение того, что  $\text{CCl}_4$  инертен по отношению к воде, а  $\text{BCl}_3$  гидролизует даже во влажном воздухе.

17.3. На основе значений электроотрицательности элементов VA группы (см. табл. 4.4 и 4.5) обсудите проявление вторичной периодичности.

17.4. Так называемый дихлорид галлия  $\text{GaCl}_2$  — диамагнитное вещество, которое в расплаве является электролитом типа 1:1. Предложите действительные формулу и название этого вещества.

17.5. Два элемента с порядковыми номерами 114 и 164 должны быть (они еще не синтезированы) аналогами свинца. На основе их положения в Периодической системе предположите, какие их степени окисления будут устойчивыми. Оцените значения их электроотрицательности по данным для других элементов IVA группы.

17.6. Часто говорят, что энергия ионизации и сродство к электрону монотонно изменяются при движении по данному периоду слева направо. Согласуется ли это утверждение с проявлением горизонтальной периодичности в свойствах элементов?

17.7. В учебной литературе встречается следующее утверждение: энергия ионизации и сродство к электрону монотонно изменяются при движении по данной группе сверху вниз. Соответствует ли оно проявлению элементами а) вертикальной и б) вторичной периодичности свойств?

17.8. Известно, что атом азота не может образовать пять  $\sigma$ -связей, поскольку у него нет валентных  $d$ -орбиталей. В 1972 г. появились сообщения о синтезе фторида азота состава  $\text{NF}_5$ . Предложите возможное строение этого соединения.

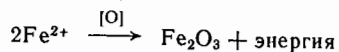
17.9. Соединения  $\text{SnR}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{R}_4$  ( $\text{R}$  — органический радикал) диамагнитны. Составьте графические (плоскостные) и электронные модели Льюиса этих соединений. Предскажите тип гибридизации атомных орбиталей олова в них и нарисуйте пространственные изображения этих соединений (для  $\text{Sn}_2\text{R}_4$  выберите *транс*-конфигурацию).

## 18. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

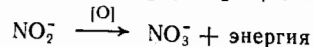
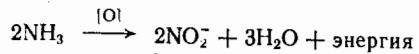
Химические процессы, лежащие в основе жизнедеятельности организмов, могут быть разделены на две группы: процессы образования кислорода и органических соединений из диоксида углерода и воды за счет солнечной энергии, и обратные процессы образования диоксида углерода и воды с выделением энергии. Поэтому живые организмы можно определить как системы, способные восстанавливать свою энтропию за счет уменьшения энтропии окружающей среды. Важным фактором для существования живых систем является их кинетическая устойчивость. Будучи все термодинамически неустойчивыми, они перейдут в углекислый газ и воду, если система придет в состояние термодинамического равновесия. Жизненные процессы зависят от способности сдерживать эту термодинамическую тенденцию путем контроля за скоростью выделения требуемой энергии [1].

На первый взгляд кажется неожиданным, что многие реакции, служащие для получения энергии живыми системами, являются неорганическими. Конечно, эти реакции следует считать промежуточными, необходимыми для образования биохимических комплексов. Неорганические источники энергии связаны с фотосинтезом лишь косвенно, поскольку они используют свободный кислород, имеющий фотохимическое происхождение.

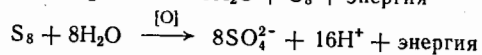
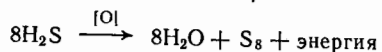
Хемоавтотрофные бактерии получают энергию путем окисления неорганических веществ. Например, железобактерии окисляют соединения железа (II):



Азотфиксирующие бактерии окисляют либо аммиак, либо нитрит-ионы:

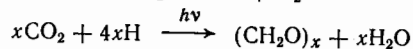
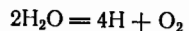


Жизнедеятельность фотоавтотрофных бактерий связана с фотосинтезом; так, зеленые и темно-красные серные бактерии используют световую энергию для расщепления сероводорода на серу, откладываемую в клетках, и водород, из которого образуются (с участием  $\text{CO}_2$ ) углеводы. Имеются разновидности хемоавтотрофных бактерий, которые получают энергию путем окисления различных соединений серы:



Эти реакции являются источником энергии для особой разновидности фауны, полностью изолированной от солнечных лучей и обитающей на дне океанов. Обнаружено, что при гидротермальных выбросах сероводород окисляется бактериями, как показано выше, с высвобождением энергии [2].

Процесс фотосинтеза в земных растениях заключается в расщеплении воды на атомный водород и молекулярный кислород с последующим восстановлением диоксида углерода:



Реакции, сопровождающие фотосинтез, детально не изучены, хотя общие закономерности процесса совершенно очевидны.

## 18.1. ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ. ФОТОСИНТЕЗ И ДЫХАНИЕ

**Порфириновые циклы.** Важный класс металлсодержащих соединений, являющихся компонентами биологических систем, составляют комплексы металлов с порфиринами в качестве ли-

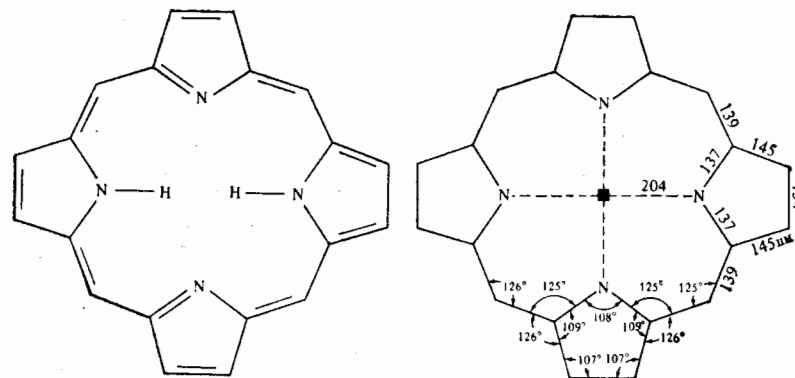


Рис. 18.1. Строение молекулы порфина [3]  
Длина связей указана в пм

гандов. Порфирины представляют собой циклическую тетрапиррольную систему (молекула порфина) с сопряженными двойными связями (рис. 18.1), к которой по периметру присоединены различные группы (молекула порфирина). Два атома водорода при NH-группах в молекуле порфина являются подвижными; при их отрыве образуются анионы с зарядом (2-). Кроме того, молекулы порфиринов могут присоединять два катиона водорода, образуя катионы с зарядом (2+). Анионы с катионами металлов (II) образуют металлопорфириновые комплексы.

По значениям ковалентных радиусов (см. табл. 7.1) можно оценить длину связи между атомом азота и атомом металла 4-го периода, она составляет  $\approx 200$  пм. Поэтому положение в центре порфиринового цикла является приемлемым для присоединяемых атомов металлов 4-го периода (см. рис. 18.1). Порфириновая система достаточно жесткая, и расстояние металл—азот меняется незначительно: от 193—196 пм в порфиринах никеля до 210 пм в высокоспиновых порфиринах железа (II) [3]. Жесткость цикла следует из делокализации  $\pi$ -электронов в пиррольных кольцах. Если атом металла слишком мал, например как атом никеля, цикл комплекса приобретает искажение, при этом несколько уменьшается расстояние между атомом азота и центром цикла (атомом металла) [4]. Если же атом металла слишком велик, он не может войти в центр цикла порфирина и располагается выше цикла (см. ниже).

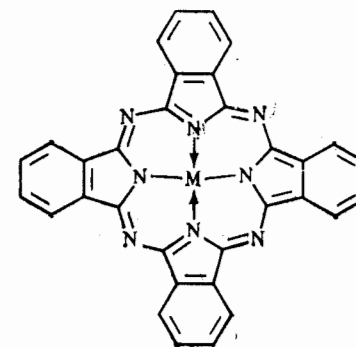


Рис. 18.2. Строение фталоцианиновых комплексов металлов

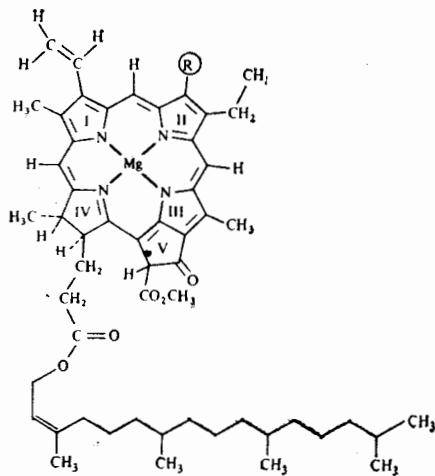


Рис. 18.3. Структура хлорофилла  
в хлорофилле *a* R=CH<sub>3</sub>, в хлорофилле  
*b* R=CHO

Имеется группа соединений — фталоцианины, изоэлектронные с порфиринами (рис. 18.2). Они интересны не только как модель биологически активных порфиринов; фталоцианины имеют практическое значение. Их интенсивно окрашенные металлические комплексы применяются в качестве красителей и пигментов [5].

Размер полости (диагональ) фталоцианинового цикла примерно на 10 пм меньше, чем порфиринового, вследствие меньшего размера атомов азота, образующих полость фталоцианина, по сравнению с углеродом в цикле порфирина [6]. Устойчивость порфириновых комплексов с катионами металлов (II) уменьшается по ряду Ирвинга — Уильямса: Ni<sup>2+</sup> → Cu<sup>2+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Fe<sup>2+</sup> → Zn<sup>2+</sup> (положение Ni<sup>2+</sup> определяется хорошим сродством плоского цикла к атому металла с конфигурацией d<sup>8</sup>). Скорость образования комплексов порфиринов с металлами уменьшается в последовательности Cu<sup>2+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Fe<sup>2+</sup> → Ni<sup>2+</sup> [7].

Порфириновые циклы входят в различные биологические системы. Металлопорфирины — распространенные биологически активные соединения, функции которых могут меняться с изменением природы металла, его степени окисления и природы органических заместителей в порфириновом цикле.

**Хлорофилл.** Основу строения хлорофилла составляет порфирин, в котором двойная связь в одном из пиррольных колец (III)

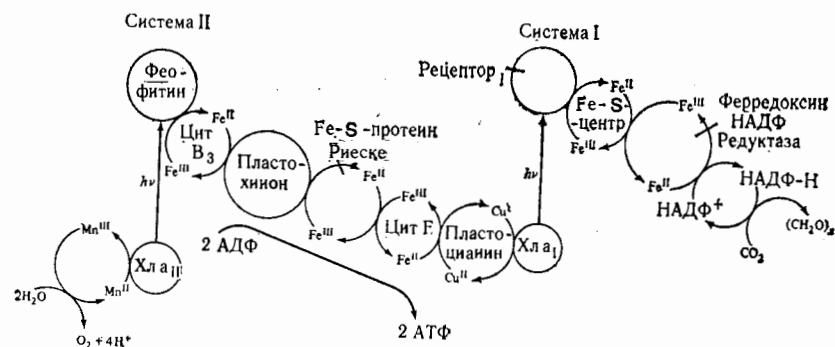
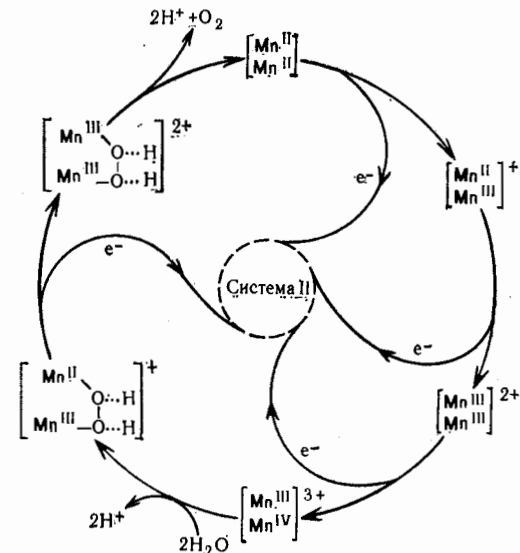


Рис. 18.4. Z-схема процесса фотосинтеза

Рис. 18.5. Возможная схема фотохимического окисления воды до O<sub>2</sub> с участием комплексов марганца в системе II фотосинтеза



отсутствует, но имеется дополнительное циклопентановое кольцо V (рис. 18.3). Хлорофилл поглощает свет низкой энергии в дальней инфракрасной области спектра (≈ 700 нм). Частота поглощаемого излучения зависит от природы заместителей в молекуле хлорофилла. Кроме хлорофилла, в растениях имеются другие пигменты, такие, как каротиноиды, поглощающие свет с высокой энергией.

Световая энергия, поглощаемая хлорофиллом, используется для осуществления фотосинтеза, что предохраняет биологическую систему от фотохимического разрушения [8]. Фотон, попадая в молекулу хлорофилла, обеспечивает ее энергией для проведения последовательных окислительно-восстановительных реакций (рис. 18.4). Система I вырабатывает относительно сильные восстановители и слабые окислители, в системе II образуются сильные окислители и слабые восстановители.

Сильный окислитель в системе II ответствен за производство молекулярного кислорода. Комплексы марганца, вероятно, содержащие два атома марганца в молекуле, восстанавливают окислитель, который рециркулирует с использованием еще одной молекулы хлорофилла (рис. 18.5) [9—11].

Восстановитель системы I передает свои электроны молекулам-акцепторам, таким, как ферредоксин (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>), и в конечном итоге образуется НАДФ-Н\*.

В системе II акцептором электронов является феофитин (Pheo). В начальный момент фотовозбуждения образуется ионная пара (Хла)<sup>+</sup>(Pheo)<sup>-</sup> со временем жизни 10 нс, что оказывается достаточным для образования активных центров. Окислитель системы I и восстановитель системы II реагируют друг с другом, регенерируя исходные вещества. Электроны передаются через пластохинон (чисто органическое соединение), серию

\* НАДФ-Н — восстановленная форма никотинамид-аденин-динуклеотид-фосфата, ключевой восстановитель в биохимических реакциях. В фотосинтезе он дает углеводы.

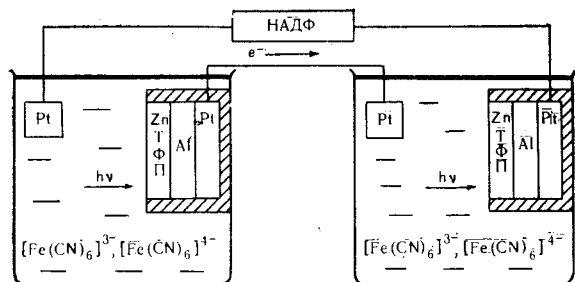


Рис. 18.6. Модель, имитирующая процесс фотосинтеза

цитохромов (Цит В<sub>3</sub>, Цит F) и пластоцианин (Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>). За счет высвобождения энергии в процессе фотосинтеза образуется энергоемкий продукт АТФ\*.

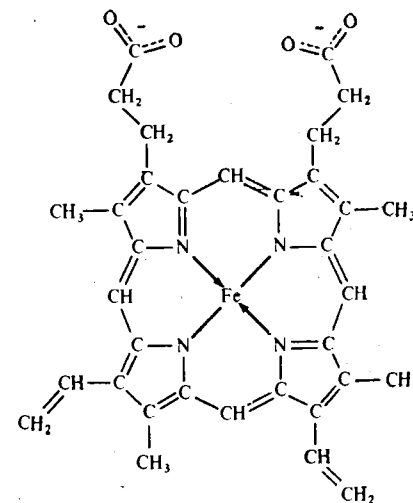
Основываясь на известной структуре хлорофилла, а также на результатах изучения фотохимического поведения хлорофилла, можно установить его роль в фотосинтезе [12]. Пространственно сопряженный порфириновый цикл снижает энергию электронных переходов в процессе фотосинтеза и смещает максимум поглощения в видимую область спектра. Сопряжение также обеспечивает жесткость строения хлорофилла, и поэтому меньше энергии тратится на внутреннее термическое разрушение (через молекулярную вибрацию).

Важным свойством хлорофилла является его фосфоресценция. Фосфоресценция возникает при переходе возбужденного электронного состояния с ограниченным временем жизни в основное. Если такое возбужденное состояние достижимо, протекающая химическая реакция использует энергию до фосфоресценции. Если имеет место только фосфоресценция, это означает, что энергия будет теряться за счет промежуточных переходов и не используется в химической реакции. Для фосфоресценции необходимо обязательное наличие комплексов металла. Свободные порфирины проявляют только эмиссионную фосфоресценцию. Спин-орбитальное взаимодействие с ионом металла приводит к смешиванию возбужденного синглетного и триплетного состояний молекулы хлорофилла и последующему переходу к относительно устойчивому чистому триплетному состоянию, которое и является движущей силой фосфоресценции и источником энергии фотосинтеза [13].

Была предложена искусственная модель, имитирующая процесс фотосинтеза — «искусственный лист растения» [14]. Светопоглощающий пигмент — тетрафенилпорфиринат цинка (ZnTP) осаждался на поверхности чистого алюминия (рис. 18.6). Носителями электронов в растворе служат ионы [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Тетрафенилпорфиринат цинка активировался из-

\* Аденозинтрифосфат (АТФ) образуется из аденозиндифосфата (АДФ).

Рис. 18.7. Строение гем-группы



лучением в оранжевой области спектра, а поглощенная энергия использовалась для восстановления НАДФ и окисления воды до газообразного кислорода.

**Цитохромы.** Одним из важных переносчиков электронов, участвующих в фотосинтезе, являются различные цитохромы. Активным центром цитохромов является гем-группа (рис. 18.7). Она состоит из порфиринового кольца, включающего атом железа: степень окисления железа\* может быть либо (+II), либо (+III). Роль цитохромов в фотосинтезе и в процессе дыхания заключается в том, что они действуют в качестве окислительно-восстановительного посредника в переносе электронов.

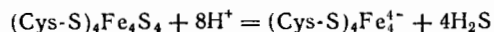
В цитохромах гем-группа как бы «обернута» изогнутой полипептидной (белковой) цепью. Эта цепь содержит различное число аминокислот, колеблющееся от 103 до 112. Атом азота гистидинового фрагмента белковой цепи (азот имидазольного кольца) и атом серы метионинового фрагмента занимают пятое и шестое координационные места около атома железа гем-группы [15]. Таким образом, атом железа не имеет свободных координационных мест, и поэтому цитохромы не могут присоединять кислород подобно гемоглобину (см. ниже). Однако цитохромы могут взаимодействовать косвенно по механизму электронного переноса, восстанавливая кислород. Высвобождающаяся при этом энергия тратится в процессах обмена веществ и дыхания.

Существуют различные цитохромы, многие из которых еще мало изучены. Считают, что один из цитохромов содержит атом Fe с КЧ = 5 и имеет возможность связывать кислород и восстанавливать его. По-видимому, присутствие этого цитохрома объясняет токсичность иона CN<sup>-</sup> для живых организмов. Цианид-ион легко и прочно координируется атомом Fe<sup>III</sup> цитохрома, вследствие чего такой комплекс становится пассивным в передаче электронов, что и приводит к отравлению организма [16—17].

**Ферредоксины и рубредоксины.** Известны некоторые железосеросодержащие белки, не относящиеся к гем-типу, но участвующие

\* Термин «гем» обычно относится к нейтральной группе, содержащей Fe<sup>II</sup>. При переходе Fe<sup>II</sup> в Fe<sup>III</sup> гем-группа приобретает положительный заряд.

щие в переносе электронов [18—20]. Один из них — ферредоксины, электронные акцепторы в фотосинтезе. Эти белки содержат атомы железа, цистеиновые остатки (Cys-S) и сульфидионы; последние являются подвижными и легко удаляются при обработке кислотой:



Цистеиновые остатки соединены с белковой цепью, и поэтому малоподвижны. Самый простой из ферредоксинов — это бактериальный рубредоксин  $(\text{Cys-S})_4\text{Fe}$  ( $M_r \approx 6000$ ), функциональная роль которого еще не выяснена. Единственный атом железа тетраэдрически координирует атомы серы четырех цистеиновых лигандов (рис. 18.8). Неорганический фрагмент молекулы ферредоксина, участвующего в фотосинтезе высших растений, имеет мостиковое строение  $[(\text{Cys-S})_2\text{Fe}(\text{S})_2\text{Fe}(\text{Cys-S})_2]$ . Установлено строение некоторых бактериальных ферредоксинов, участвующих в анаэробном метаболизме. Они состоят из кубоподобных сочетаний четырех атомов железа, четырех атомов серы и четырех цистеиновых лигандов. Строение ферредоксинов и моделирование их свойств активно изучаются (подробнее см. [21—23]).

**Другие окислительно-восстановительные биореагенты.** Можно выделить три важнейшие окислительно-восстановительные пары в бионеорганических комплексных системах: высокоспиновая тетраэдрическая  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$  в рубредоксинах и ферредоксинах, низкоспиновая октаэдрическая  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$  в цитохромах и псевдотетраэдрическая  $\text{Cu}^I/\text{Cu}^{II}$  в медно-голубых белках, таких, как стеллацианин, пластоцианин и азурин. Считают, что в этих системах окислительно-восстановительные центры идеально приспособлены к обмену электроном, при котором не изменяется спиновое состояние. Поскольку лиганды закреплены достаточно жестко, активационный энергетический барьер будет низким.

Скорость обмена электронами определяется тем, насколько глубоко расположен активный центр в белковой системе [24].

Особенно интересно в этом отношении строение пластоцианина-

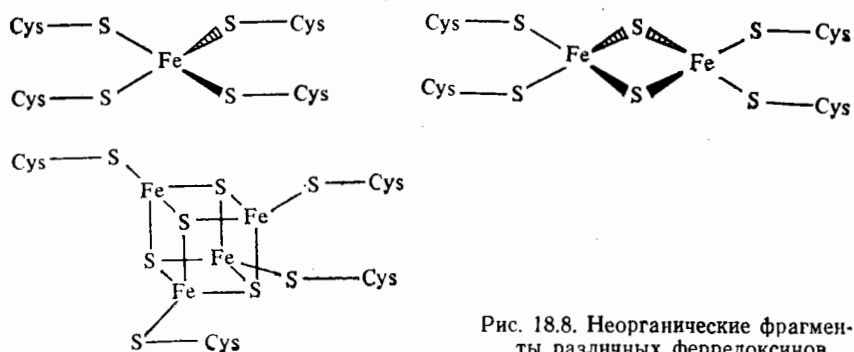
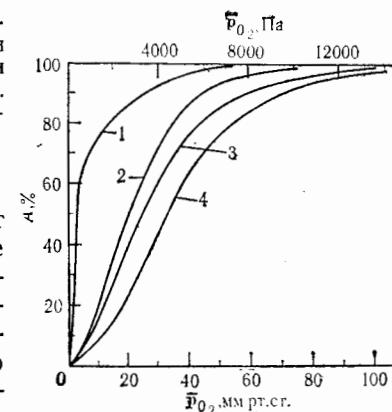


Рис. 18.8. Неорганические фрагменты различных ферредоксинов.

Рис. 18.9. Зависимость степени насыщения кислородом (А) миоглобина (1) и гемоглобина при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном 20 (2), 40 (3) и 80 мм рт. ст. (4), от парциального давления кислорода  $\bar{P}_{\text{O}_2}$  [27]



на [25]. Атом меди (I) обладает конфигурацией  $d^{10}$ , и поэтому не имеет энергии стабилизации поля лигандов при любом геометрическом окружении. Поскольку атом меди относительно мал (74 пм), он обычно находится в тетраэдрическом окружении.

В противоположность ему медь (II) имеет конфигурацию  $d^9$  и преимущественно имеет октаэдрическое окружение с искажением Яна — Теллера, что приводит к плоскоквадратному строению комплексов. В пластоцианине атом меди расположен в сплюсненном тетраэдре, представляющем собой промежуточную форму между двумя идеальными геометрическими формами (лигандами являются два гистидиновых остатка с донорными атомами N, цистеиновый и метиониновый остатки с донорными атомами S). Такая система легче передает электроны по сравнению с системами с чисто тетраэдрической или плоскоквадратной формами, поскольку при переносе электрона не происходит существенной пространственной перегруппировки.

**Гемоглобин и миоглобин.** Функцию транспорта кислорода и его накопление в тканях высших организмов\* выполняет гемоглобин и миоглобин. Гемоглобин осуществляет транспорт кислорода от его источников (легких, жабер, кожи) к различным клеткам тканей. Перенос кислорода при дыхании выполняет миоглобин. Миоглобин может служить простым накопителем кислорода. Это является причиной увеличения концентрации миоглобина в мышечных тканях таких ныряющих млекопитающих, как киты. Кроме того, миоглобин содействует передвижению кислорода и поддержанию его парциального давления в пределах клетки [26].

Для осуществления физиологической функции крови миоглобин должен иметь большее сродство к кислороду, чем гемоглобин. Константа равновесия образования комплекса миоглобина (Mb) с кислородом имеет вид

$$K_M = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}][\text{O}_2]}$$

\* Низшие организмы транспортируют кислород путем простой диффузии. Некоторые черви и моллюски имеют гемобелки, родственные гемоглобину. Другие применяют железосодержащие белки, не имеющие гем-группы. Раки, крабы и некоторые улитки используют медьсодержащие белки для транспорта кислорода, например гемоцианин.

При неизменном общем содержании миоглобина  $[Mb] + [MbO_2]$  концентрация кислорода в тканях организма (выраженная значением парциального давления) изменяется согласно кривой 1 на рис. 18.9. Миоглобин в большей степени превращается в оксимиоглобин даже при низкой концентрации кислорода, как это имеет место в клетках. Константа равновесия процесса образования оксигемоглобина в тканях организма имеет несколько более сложный вид

$$K_H = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]^{2,8}}$$

Показатель степени 2,8 при концентрации кислорода связан с тем, что одна молекула гемоглобина может присоединить в среднем 2,8 молекулы кислорода, хотя в принципе возможно связывание четырех молекул  $O_2$ . Формы кривых 2—4 как раз свидетельствуют об отсутствии связи четырех гем-групп с четырьмя молекулами кислорода в молекуле гемоглобина. В противном случае эти кривые по форме были бы идентичны кривой для миоглобина. Физически это означает, что присутствие нескольких связанных молекул кислорода благоприятствует дальнейшему присоединению кислорода, но при наличии только одной связанной молекулы кислорода она легко отщепляется. В результате при низкой концентрации кислорода гемоглобин захватывает меньше кислорода, а при высокой концентрации — больше, чем этого можно ожидать в соответствии с экспоненциальной кривой 1. Сигмовидная форма кривых 2—4 на рис. 18.9 показывает, что гемоглобин легко насыщается кислородом в капиллярах легких и затем также легко отдает его в капиллярах тканей. Диссоциация оксигемоглобина зависит и от pH; при понижении значения pH увеличивается скорость высвобождения кислорода (эффект Бора). Пониженные значения pH в тканях объясняются высоким содержанием в них диоксида углерода.

Железо в миоглобине и гемоглобине имеет степень окисления (+II). Окисленные формы, называемые метмиоглобин и метгемоглобин, содержат железо (III) и не присоединяют кислород. Интересно отметить, что свободная гем-группа немедленно окисляется в присутствии кислорода и воды до гематина. Для био-

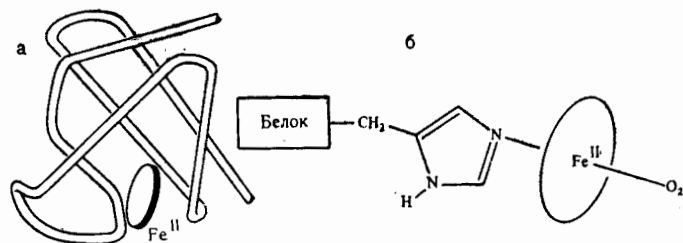
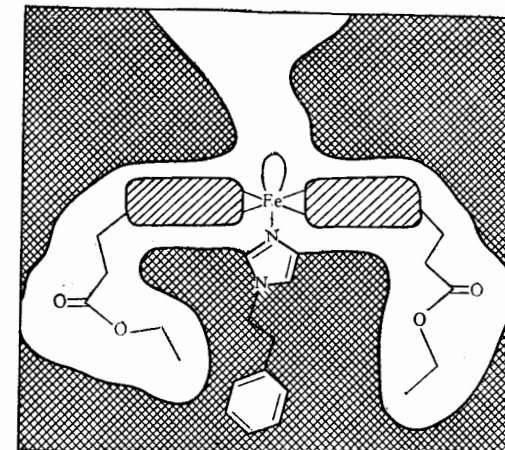


Рис. 18.10. Белковая цепь с гем-группой в молекуле миоглобина (а) и координация миоглобином молекулы кислорода (б) [28]

Рис. 18.11. Синтетическая модель гемоглобина или миоглобина [30]



логических систем это будет причиной их гибели. Устойчивость гема ( $Fe^{II}$ ) в миоглобине и гемоглобине объясняется тем, что он окружен белковой цепью. Миоглобин имеет относительную молекулярную массу 17 000; такое значение обусловлено длиной белковой цепи. Белковая цепь создает гидрофобное окружение вокруг гем-группы (рис. 18.10) [29]. Результаты исследования пространственного и химического строения доказывают координацию молекулы кислорода, но не обнаруживают одновременного присутствия кислорода и одной или более молекул воды, которые были бы необходимы для переноса электронов при окислении.

Стабилизация гем-групп в гидрофобной оболочке была доказана с помощью модели, а именно введением гем-групп в матрицу полистирола, содержащую 1-(2-фенилэтил)имидазол (рис. 18.11). Молекула имидазола близка по свойствам гистидиновой группе в гемоглобине и миоглобине. Этот синтетический гемоглобин обладает способностью обратимо соединяться с кислородом даже в присутствии воды. Последующие исследования показали, что стабилизация гем-групп в гемоглобине обусловлена не только гидрофобным окружением, но и образованием гем-группами димеров с мостиковыми пероксолигандами; при окислении этих димеров пероксолиганды переходят в оксолиганды в группах  $Fe^{III}-O-Fe^{III}$  [31].

Микроокружение железа в миоглобине и гемоглобине подобно координации в цитохромах. Атом железа гем-группы присоединен к атому азота гистидинового остатка белковой цепи. В отличие от цитохромов в гемоглобине отсутствуют связи органической части гема с белковой цепью, т. е. имеется свободное шестое координационное место, потенциально предназначенное для кислорода. В цитохромах возможность координации кислорода отсутствует, они не могут присоединять молекулу кислорода, но проявляют окислительно-восстановительные свойства; лиганды жестко закреплены, что предотвращает возможность их отщепления и перестановку. Для миоглобина и гемоглобина окислительно-восстановительные свойства не характерны, они координируют молекулы кислорода без передачи электрона.



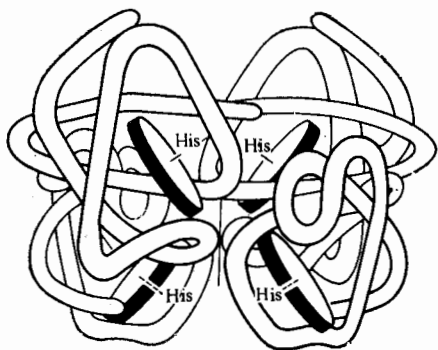


Рис. 18.12. Тетрамерное строение молекулы гемоглобина [37]

Вакантное шестое место вокруг атома железа в молекуле гемоглобина может быть занято другим лигандом (вместо кислорода) с более сильным  $\pi$ -связыванием. Так, монооксид углерода, серо- и фосфорсодержащие лиганды более прочно связываются, чем кислород и в присутствии их в

большом количестве гемоглобин становится неспособным к транспорту кислорода.

В отсутствие шестого лиганда гемоглобин и миоглобин содержат высокоспиновый атом железа(II). Координирование кислорода превращает их в диамагнитные оксимоглобин и оксигемоглобин. Это изменение в спиновом состоянии еще не объяснено, поскольку молекулярный кислород не является лигандом с очень сильным полем и в свободном состоянии сам парамагнитен.

Для понимания химизма процесса транспорта кислорода необходимо определить точное место координации кислорода в оксимоглобине и оксигемоглобине. К сожалению, это трудно выполнимо в связи с большой молекулярной массой и низким разрешением линий рентгеноструктурного спектра этих соединений. Молекула кислорода координируется свободной электронной парой одного из атомов  $O_2$ , расположенной на  $sp^2$ -гибридной орбитали. Отметим, что молекулярный кислород изоэлектронен иону  $NO^-$  и валентный угол  $\angle FeOO$  будет соответствовать углу  $\angle FeNO$  в нитрозилгемоглобине и в нитрозилмиоглобине. Возможно также, что молекула  $O_2$  координируется по двойной связи, как этилен. В молекуле оксимоглобина валентный угол  $\angle FeOO$  равен  $\approx 115^\circ$ , а длина связи  $Fe-O \approx 180$  пм [32]. В оксигемоглобине длина связи  $Fe-O$  составляет  $\approx 175$  пм [33]. Это значение сравнимо с более точно определенным значением 175 пм в искусственном оксигемоглобине. Валентный угол  $\angle FeOO$  равен соответственно  $156^\circ$  и  $131^\circ$ .

Причина различий в геометрических параметрах неясна, но расчеты показывают, что энергия связи  $Fe-O$  практически не зависит от угла между связями [34, 35]. Возможно, что различие в углах объясняется стерическими факторами или образованием водородных связей между кислородом и группой NH гистидинового остатка. В отличие от оксимоглобина и оксигемоглобина в другом пигменте — оксиэритрокруорине угол  $\angle FeOO$  составляет почти  $180^\circ$  [36].

**Строение и механизм действия гемоглобина.** Гемоглобин в первом приближении можно рассматривать как тетрамер мио-

глобина (рис. 18.12). Он имеет относительную молекулярную массу 64 500 и содержит четыре гем-группы, связанные с четырьмя белковыми цепями. Различие между гемоглобином и миоглобином заключается в их поведении по отношению к кислороду и в подвижности четырех цепей. Если тетрамерный гемоглобин разрушается до димера или мономера, эти различия исчезают. При связывании гемоглобином кислорода две гем-группы сближаются до расстояния 100 пм, в то время как другие расходятся до 700 пм [29]. Эти передвижения ответственны за эффект взаимного влияния (см. ниже).

Белковые цепи гемоглобина скручены в спирали диаметром 2000 пм, окруженные полярными группами. Протонирование или диспропорционирование этих полярных групп при изменении рН, возможно, объясняет наблюдаемый эффект Бора.

В работах [38, 39] предложен механизм процесса переноса кислорода, рассматривающий взаимодействие четырех гем-групп в гемоглобине. На присоединение молекулы кислорода к гем-группе может влиять положение белковой цепи, которая, в свою очередь, испытывает воздействие других белковых цепей через водородные связи (эффект Голдберга [40]).

Основная роль в механизме действия гем-групп выполняется высокоспиновым атомом  $Fe^{II}$ . Радиус иона  $Fe^{2+}$  составляет 78 пм. Исходя из этого подсчитано, что длина связи  $Fe-N$  в гем-группе должна быть равной 218 пм. Поскольку диагональ полости порфиринового цикла составляет  $\approx 400-410$  пм, то атом железа должен занять положение вне цикла, на 80 пм выше его плоскости (рис. 18.13). Ранее указывалось, что координация железом кислорода приводит к спариванию электронов. Низкоспиновый атом  $Fe^{II}$  на 17 пм меньше, чем высокоспиновый. Длина связи  $Fe-N$  в этом случае станет равной 200 пм, и поэтому низкоспиновый атом  $Fe^{II}$  будет как раз соответствовать по раз-

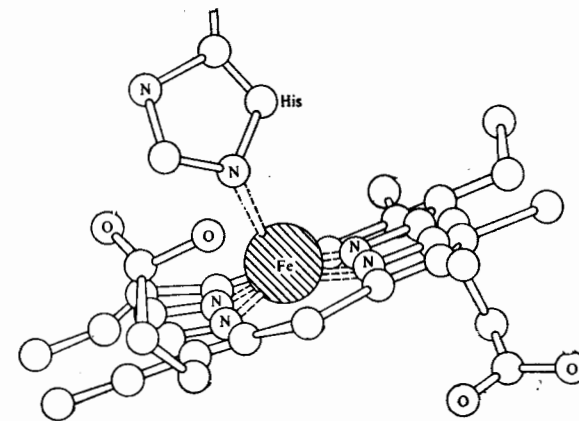


Рис. 18.13. Расположение атома железа вне плоскости порфиринового цикла гем-группы

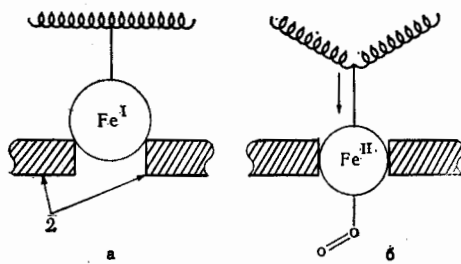


Рис. 18.14. Положение атома  $Fe^{II}$  в гемоглобине до (а) и после (б) присоединения молекулы  $O_2$ :  
1 — белковая цепь; 2 — порфириновый цикл

мерам порфириновой полости. Присоединив молекулу кислорода, атом железа опустится на 60 пм внутрь полости порфиринового цикла (рис. 18.14). Имидазольная группа гистидинового остатка, соединенная с атомом железа, также должна сместиться к гем-группе, что вызовет прогибание белковой цепи. Такая деформация белковой цепи способствует повышению активности другой гем-группы гемоглобина. Полностью насыщенная кислородом (четыре молекулы  $O_2$ ) молекула гемоглобина достигает клеток тканей и высвобождает кислород. При отрыве каждой молекулы  $O_2$  молекула гемоглобина перестраивается и снижает способность отдавать оставшиеся молекулы кислорода. В этом состоит процесс транспорта и хранения кислорода в организме, при отсутствии которого живой организм задохнулся бы в избытке кислорода [38, 39].

Высокоспиновый-низкоспиновый механизм представляет собой пример того, как простые неорганические изменения (переход от высоко- к низкоспиновому состоянию) обеспечивает важнейшие биологические функции [41]. Следует отметить, что гем-группа действует и в качестве «усилителя». Изменение в спине вызывает небольшое изменение в радиусах железа (на 17 пм), но, поскольку значение в 17 пм соответствует критической разности между железом «пригодным и непригодным», суммарное передвижение атома железа составляет 60 пм.

Перемещение атома железа и соответственно гистидинового остатка вызывает нарушение исходной конфигурации глобина и влияет на связь между собой других гем-групп. Изменение в конфигурации белковых цепей соответствует приблизительно изменению энергии на 12—14 кДж/моль (сродство к кислороду) при присоединении молекулы кислорода к гемоглобину. Это фундаментальное различие в энергетике кислородного связывания объясняет зависимость, приведенные на рис. 18.9. Имеется один или несколько факторов, препятствующих смещению атома железа в порфириновое кольцо свободного гемоглобина.

В оксигемоглобине эти сдерживающие факторы ослаблены, что делает возможным отдачу оксигемоглобином молекул кислорода в тканях и переход их к миоглобину [42].

Следует отметить, что приведенный механизм переноса кислорода не является единственно возможным, хотя, вероятно, он наиболее близок к реальному процессу [43].

Ферменты (энзимы) являются катализаторами биохимических процессов [29, 44, 45]. Они не только контролируют скорость реакции, но и могут снизить энергию активации в большей степени для образования одного продукта, чем другого.

Основу молекулы ферментов составляет белковая цепь. Каталитическое действие фермента обуславливает его активный центр, в состав которого может входить фрагмент белковой цепи и небелковая часть — органические соединения небелковой природы с ионом металла. Например, таким активным центром в гемоглобине является гем-группа. Небелковая часть фермента, которая обратимо соединяется с его белковой частью в ходе ферментативной реакции, называется коферментом.

**Витамин  $B_{12}$ .** В 1948 г. был выделен в кристаллическом состоянии препарат против анемии, названный витамином  $B_{12}$ , или цианокобаламином [17, 46]. Его молекула построена на основе корринового цикла, содержащего атом кобальта (III). Корриновый цикл представляет собой модифицированное порфириновое кольцо, в котором одна из метиновых групп  $=CH-$  между двумя пиррольными кольцами, составляющими порфириновое кольцо, отсутствует. Пятое и шестое координационные места вокруг атома кобальта заняты атомом азота имидазольного кольца и ионом  $CN^-$  (рис. 18.15). Ион  $CN^-$  вводится в процессе выделения витамина и не содержится в биологической системе: его место в координационной сфере занимает молекула воды.

Витамин  $B_{12}$  может быть восстановлен до витамина  $B_{12r}$  или до витамина  $B_{12s}$ , содержащих соответственно атомы  $Co^{II}$  и  $Co^I$ .

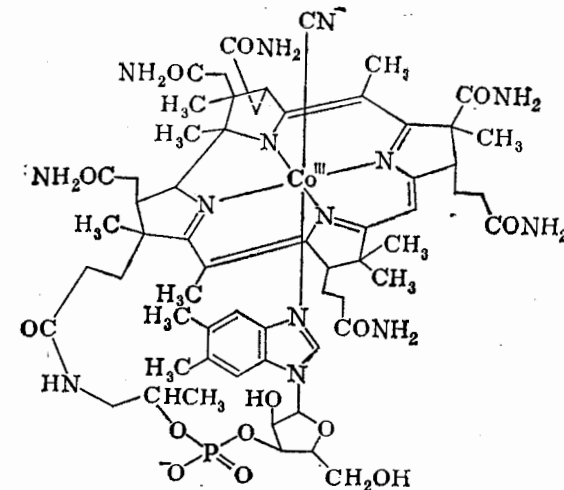
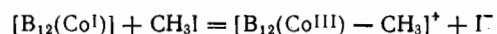
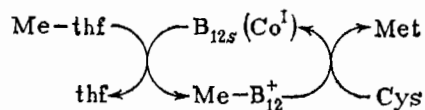


Рис. 18.15. Строение цианокобаламина

В качестве восстановителей могут выступать АДФ-Н и флавиноадениндинуклеотид (ФАД). Комплекс кобальта(I) сильно нуклеофилен, что очень важно для биологического действия витамина В<sub>12</sub>. Он легко подвергается алкилированию с одновременным окислением Co<sup>I</sup> до Co<sup>III</sup>:

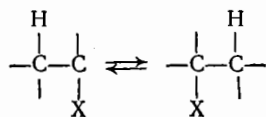


Физиологически важными являются две функции витамина В<sub>12</sub>, содержащего восстановленную форму Co<sup>I</sup>, а именно восстановление органических соединений и присоединение метильной группы из N<sup>5</sup>-метилтетрагидрофолата (CH<sub>3</sub> — ТГФ). Метилкорриноид кобальта(III) затем может принять участие в реакции биометилирования:



Витамин В<sub>12</sub> в некоторых случаях проявляет необычные свойства. Его способность образовывать металлуглеродные связи уникальна; известно, что только этот витамин содержит ион металла. Витамин В<sub>12</sub> необходим всем высокоразвитым организмам, но они не могут его синтезировать сами. Оказывается, витамин синтезируется исключительно бактериями. В анаэробной среде под действием бактерий происходит процесс образования метана и метилирование различных тяжелых элементов, таких, как Hg, As, Tl, Cr, Se, S, Pt и Pd.

При взаимодействии витамина В<sub>12</sub> с аденозинтрифосфатом (АТФ), происходит алкилирование с образованием непосредственной связи углерод — кобальт между аденозином и кобальтом. Это соединение называется коферментом ряда витамина В<sub>12</sub>; совместно с другими ферментами он способствует 1,2-замещениям типа

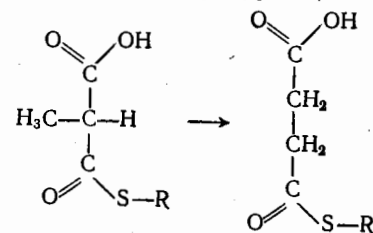


например, в следующих реакциях (в скобках дано название фермента):

- глутаминовая кислота → β-метиласпарагиновая кислота (глутаматмутаза)
- глицерин → 3-гидроксипропаналь (глицериндегидраза)
- этанолламин → ацетальдегид (этанолламиндиаммонийолаза)
- метилмалонил-СоА → сукцинил-СоА (метилмалонил-СоА-мутаза)

Увеличение выделения организмом метилмалоновой кислоты есть прямое указание на его заболевание анемией.

Предложен (не совсем еще точно подтвержденный) механизм таких реакций с протеканием перегруппировки:



Полагают, что реакция начинается с гомолитического разрыва связи кобальт—углерод в молекуле фермента (энергия которой оценена в 100 кДж/моль) с восстановлением Co<sup>III</sup> до Co<sup>II</sup> и образованием 5'-дезоксаденозил-радикала [43, 47]. Этот радикал затем теряет атом водорода из метильной группы, и группа —C(O)SR перемещается в основную цепь. Из этого регенерированного 5'-дезоксаденозил-радикала при рекомбинации с восстановленным ферментом, содержащим кобальт(II), образуется кофермент.

Известно, что для осуществления биологического действия витамина В<sub>12</sub> необходимо, чтобы, во-первых, геометрическое окружение Co<sup>III</sup> включало слабо связанный один из шести лигандов (или он должен вообще отсутствовать), во-вторых, электронное состояние кобальта было таким, чтобы окислительное присоединение и восстановительное разложение протекало без значительной энергии активации, и, в-третьих, корриновый цикл должен быть подвижным [48]. Интересно отметить, что порфиринат кобальта синтезируется аналогично витамину В<sub>12</sub>; и тот и другой не может быть восстановлен до Co<sup>I</sup> в водных (и, следовательно, биологических средах) [49].

**Строение и действие ферментов.** Строение ферментов и их биологическое действие ниже рассмотрено на примере карбоксипептидазы А. Этот фермент поджелудочной железы млекопитающих отщепляет концевую аминокислоту от белковой цепи при гидролизе, обычно это фенилаланин.

Карбоксипептидаза А состоит из белковой цепи, содержащей 307 аминокислот, и одного иона Zn<sup>2+</sup>; относительная молекулярная масса равна 34 600. Молекула в первом приближении имеет форму эллипсоида с размерами ≈ 5000 × 3800 пм. С одной стороны эллипсоида имеется канал, подводящий к активному центру с атомом цинка (II). Координация у металла приблизительно тетраэдрическая: два атома азота и атом кислорода от трех

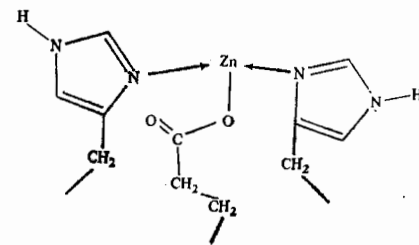


Рис. 18.16. Активный центр карбоксипептидазы А

аминокислот белковой цепи (рис. 18.16). Четвертое координационное место у атома цинка не занято и предназначено для акцептирования пары электронов от донорного атома. Считается, что действие этого фермента осуществляется через координацию атомом цинка концевой карбонильной группы расщепляемого белка, или субстрата (рис. 18.17). Гидрофобное окружение белком органической части фермента способствует большей реак-

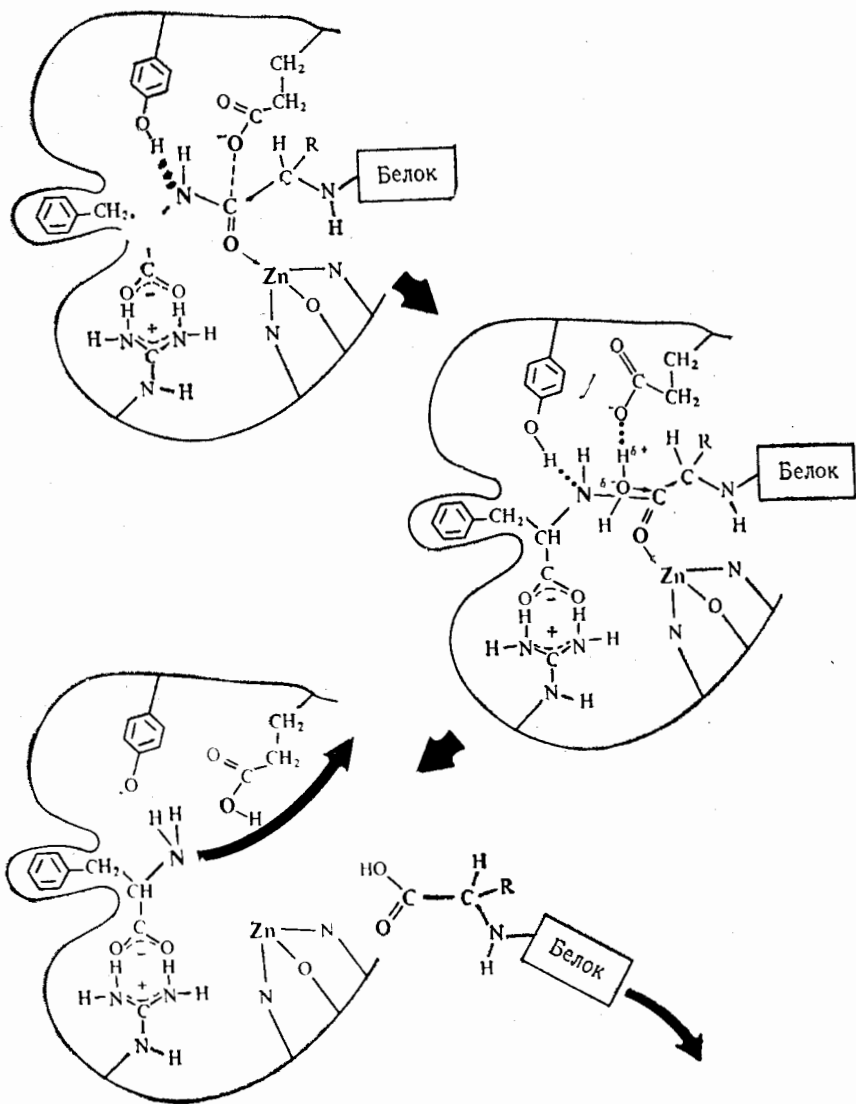
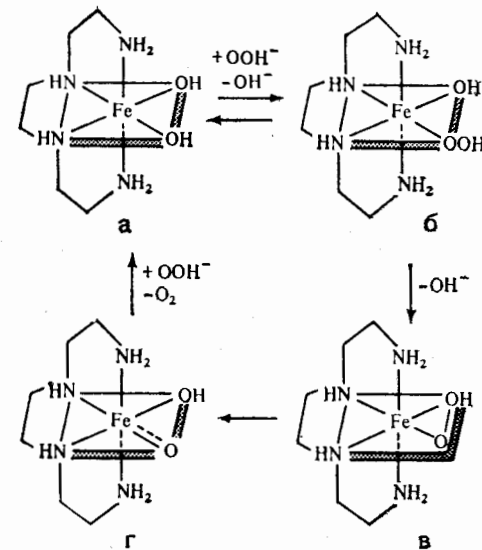


Рис. 18.17. Схема взаимодействия связываемого белка с карбоксипептидазой А с разрывом амидной связи

Рис. 18.18. Схема процесса разложения пероксида водорода, катализируемого комплексом  $[\text{Fe}(\text{trien})(\text{OH})_2]^+$



ционной способности аминокислот с ароматическим заместителем [50].

Этот пример иллюстрирует теорию, впервые предложенную Эмилем Фишером, по которой фермент и белок приспосабливаются друг к другу стерически. Фермент также способствует разрушению напряженных связей, доказательством чего служат спектроскопические исследования с использованием ферментов, содержащих ионы переходных металлов (но не  $\text{Zn}^{2+}$ ); при этих исследованиях наблюдались  $d-d$ -переходы. Из полученных спектроскопических данных можно также определить симметрию окружения металла. Спектр карбоксипептидазы  $\text{A}(\text{Co}^{\text{II}})$  свидетельствует об отсутствии правильного тетраэдрического окружения [51]; искажение, вероятно, способствует вступлению металла в реакцию за счет низкой энергии переходного состояния.

Предложена искусственная система, которая иллюстрирует важную особенность катализа [30]. Разложение пероксида водорода катализируется ионами переходных металлов, таких, как  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако катализ будет более эффективным, если железо заключено в такой комплекс, как  $[\text{Fe}(\text{trien})(\text{OH})_2]^+$  (рис. 18.18, а). Гидропероксид-ион  $\text{HO}_2^-$  может замещать два гидроксид-иона в комплексе (см. рис. 18.18, б, в) и соединять два координационных места около атома железа напряженной связью  $-\text{O}-\text{O}-$ . Длина связи в свободном перексиде водорода (149 пм) составляет только половину от ожидаемой ( $\approx 290$  пм\*) в неискаженном комплексе. Это вызывает ослабление напряжения и разрыв связи  $\text{O}-\text{O}$  в лиганде  $\text{HO}_2^-$ . Положительно заряженный атом кислорода (см. рис. 18.18, г) отрывает водород от свободного гидропероксид-иона, регенерируя комплекс  $[\text{Fe}(\text{trien})(\text{OH})_2]^+$  и высвобождая кислород. Найдено, что такой комплекс намного более эффективен как катализатор, чем плоскоквадратный атом железа в гематине.

**Ингибирование ферментов.** Изучение факторов, которые позволяют ферменту выбирать подходящий ион металла, весьма

\* Оценено из длины связи  $\text{Fe}-\text{O}$  в аквакомплексах.

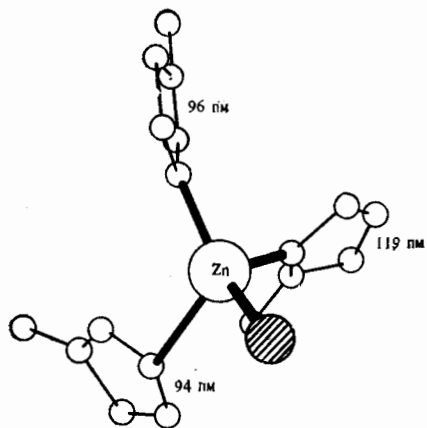


Рис. 18.19. Активный центр карбоангидразы.

Заштрихованный кружок — атом кислорода молекулы  $H_2O$ ; все атомы водорода не показаны

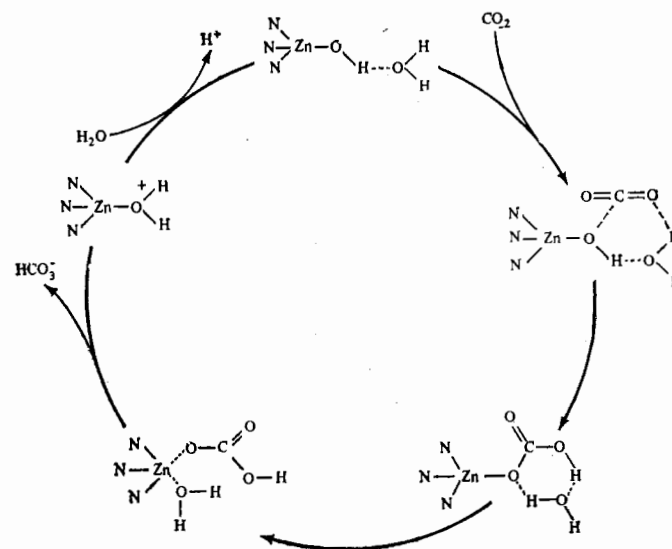
важно для правильного понимания действия ферментов [52]. Те же факторы, которые способствуют синтезу определенных неорганических комплексов, вероятно, проявляются и в биологических системах. Так, следует ожидать, что жесткие ионы металлов IA и IIA групп будут предпочитать

лиганды с донорным атомом кислорода. Некоторые мягкие ионы металлов 4-го периода (от Co до Zn) предпочтительно будут координировать атомы азота. Типичная для биологических систем меркапто-группа  $-SH$  может иметь сильное сродство к этим ионам.

В биологических системах действуют структурные принципы, характерные для всех комплексных соединений, как, например, хелат-эффект, преимущественное образование пяти- и шестичленных циклов, определенные конформационные изменения. Кроме того, в ферментах проявляются структурные эффекты, не наблюдаемые в других комплексах. Интересным примером является карбоангидраза, которая катализирует процесс превращения диоксида углерода в гидрокарбонат-ионы. Как и карбоксипептидаза, карбоангидраза содержит атомы  $Zn^{II}$ , координирующие три гистидиновых остатка и молекулу воды или гидроксид-ион (рис. 18.19).

По относительной силе связывания атомом цинка в ферменте галогенид-ионы можно расположить в ряд  $I^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^-$ , что обратно ряду по силе связывания свободного иона  $Zn^{2+}$ . Эту противоположную направленность можно интерпретировать как своего рода смягчающее влияние белка на ион цинка в противоположность сильному лиганду  $CN^-$ , для которого энергия связи одинакова как со свободным  $Zn^{2+}$ , так и в ферменте (в обоих случаях константа равновесия реакции одна и та же). Кроме того, ионы  $NO_3^-$ ,  $CNO^-$  и  $N_3^-$ , не относящиеся к мягким лигандам, связываются очень сильно. Правда, они изоэлектронны и изоструктурны с реагентами и продуктами ферментативной реакции ( $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ ). Это объясняется наличием белковой цепи длиной 450 пм, образующей полость рядом с ионом цинка, возможно дополнительно содержащую положительный центр, который стабилизирует указанные лиганды [53].

Процесс обратимой гидратации диоксида углерода до гидрокарбонат-иона, обеспечивающего физиологическое значение pH, удобно представить в виде петли Толмена [54, 55]:



Лиганды, которые могут координироваться активным центром фермента и не координироваться белком-субстратом, будут препятствовать каталитическому действию фермента. Так, азид-ион заметно снижает активность карбоангидразы, ионы  $CN^-$  и  $HS^-$  даже при их малой концентрации ( $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л) снижают ферментную активность до 85% [56].

Ингибирование ферментов определяется также природой иона металла. Большинство ферментов включает металлы 4-го периода. При координировании ионами тяжелых металлов возможно полное подавление ферментной активности. Особенно ядовиты для ферментов ионы  $Hg^{2+}$ , например,  $Hg^{2+}$  полностью подавляет активность карбоксипептидазы А. Ртуть обладает исключительным сродством к сере, и поэтому стремится образовывать максимально устойчивые комплексы с аминокислотами, содержащими серу (цистеин, цистин, метионин). Ингибирование фермента ионами  $Hg^{2+}$  используется для идентификации (хотя не очень надежной) меркапто-групп [56].

Сродство ртути к сере ответственно за отравление ртутью биологических систем. Часто оно может быть устранено введением серосодержащих соединений, таких, как цистеин или глутатион. Другой донор серы, 2,3-димеркаптопропанол, имеет сильное сродство к мягким ионам металлов. Например, его используют в качестве противоядия при отравлении мышьяком, кадмием- и ртутьсодержащими веществами (люизитом и др.).

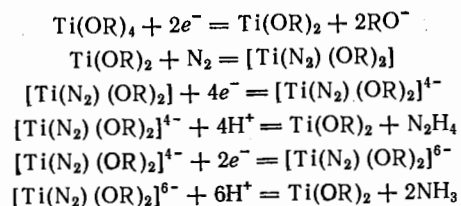
### 18.3. ФИКСАЦИЯ АЗОТА

Металлоферменты играют важную роль в процессе фиксации атмосферного азота. Фиксация является очень важным этапом в азотном цикле, она обеспечивает пригодную для питания растений форму азота. Этот процесс легко происходит в мягких условиях в различных бактериях, сине-зеленых морских водорослях, дрожжах и т. д. При обычном химическом воздействии азот не фиксируется даже в жестких условиях.

Молекулярный азот  $N_2$  настолько устойчив к обычным химическим веществам, что он характеризуется как инертный, подобно благородным газам. Вследствие большой энергии тройной связи (945 кДж/моль) энергия активации очень велика. Так, вопреки тому, что реакция образования аммиака является экзотермической ( $\Delta H^\circ = 50$  кДж/моль), общепринятый синтез этого продукта по Габеру протекает при повышенном давлении (20 МПа) и температуре 500°C даже в присутствии эффективного катализатора.

**Лабораторные методы связывания азота.** После открытия стабильных комплексов молекулярного азота с переходными металлами проводились интенсивные поиски способов связывания азота через стадии образования таких комплексов.

Наиболее успешно был осуществлен способ, основанный на образовании алкоксидами титана(II) комплексов с  $N_2$ , которые могут затем быть восстановлены с выделением аммиака или гидразина:



Точный состав комплексов диазота неизвестен. Исходные вещества при определенных условиях могут быть частично регенерированы. Такие реакции не способны конкурировать с промышленным процессом синтеза аммиака по Габеру, но они могут быть использованы для синтеза других соединений азота, таких, как гидразин и органических азотсодержащих соединений [57, 58].

До недавнего времени во всех методах превращения диазотных комплексов в аммиак требовались очень сильные восстановители (комплексы диазота почти так же неактивны, как атмосферный азот). Интересным открытием были некоторые фосфиновые комплексы молибдена и вольфрама с диазотом [59, 60]. В кислотных средах они легко выделяют аммиак:

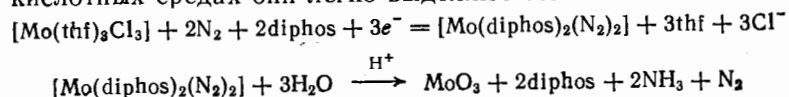
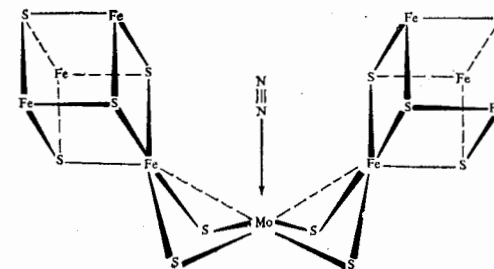


Рис. 18.20. Предполагаемое строение активного центра нитрогеназы



Обе реакции протекают при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Восстановителем в первой из них служит реактив Гриньяра. Эти реакции важны, поскольку они показывают возможность присутствия молибдена в природной нитрогеназе, что может помочь в открытии катализаторов для промышленной фиксации азота.

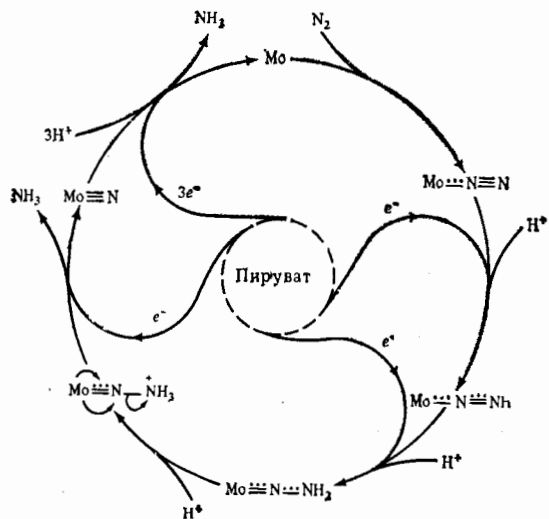
**Фиксация азота в природе.** Некоторые бактерии и сине-зеленые водоросли способны связывать молекулярный азот. Наибольшей способностью к фиксации азота обладают бактерии, живущие в корнях различных трав (клевер, альфа, горох и др.).

Нитрогеназа является активным ферментом для фиксации азота. Она содержит два белка. Белок с относительной молекулярной массой 57000—73000 имеет группы  $Fe_4S_4$ . Более тяжелый протейн — тетрамер  $\alpha_2\beta_2$  с относительной молекулярной массой 22000—24000; он содержит два атома молибдена, около 30 атомов железа и около 30 сульфид-ионов [9, 61]. Группы  $Fe_4S_4$  действуют, вероятно, как окислительно-восстановительные центры. Предполагаемое расположение этих компонентов в соответствии с наблюдаемыми свойствами показано на рис. 18.20. Оба белка нитрогеназы сами по себе не проявляют способности фиксировать азот, но рекомбинация их приводит к образованию активной системы со значительным перемещением белковых цепей. Интересно отметить, что бактерии усваивают азот под действием нитрогеназы, в которой  $MoO_4^{2-}$  замещен на  $WO_4^{2-}$ , хотя такая нитрогеназа и неактивна [62, 63].

Активный центр нитрогеназы включает один или оба атома Mo. Было установлено, что координационная сфера молибдена состоит из нескольких атомов серы с длиной связи Mo—S около 235 пм [64]. Исходным источником восстановительной способности является пируват, передающий электроны нитрогеназе через ферредоксин [48, 65]. Имеются некоторые доказательства тому, что в состав нитрогеназы входит  $Mo^{III}$ , два атома которого и атом  $Mo^{VI}$  будут давать шесть электронов, необходимых для восстановления молекулярного азота. Возможен и другой механизм действия нитрогеназы. Поскольку фермент богат ферредоксиновыми группировками, которые будут легко отдавать электроны, то молибден, оставаясь в одной или в двух степенях окисления, будет легко связывать молекулярный азот и его про-



межуточные восстановленные состояния. Общий каталитический цикл можно изобразить так [43]:



Значительные достижения в исследовании нитрогеназы позволяют выяснить происходящие в ней процессы [46].

#### 18.4. БИОХИМИЯ ЖЕЛЕЗА

Железо занимает четвертое место по распространенности в земной коре, вместе с тем этот элемент не всегда содержится в доступной для использования форме. Как  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , так и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеют очень низкую растворимость. Во многих растениях, растущих на почвах с повышенным содержанием железа, последнее не обнаруживается, поскольку присутствует в почвах в степени окисления +III, а органические восстановители отсутствуют [66]. На щелочных (содержащих известняк и доломит) и кислых почвах даже железо(II) не усваивается растениями без действия биологических систем. Для растений, вырабатывающих цитохромы, ферредоксины и другие железосодержащие белки, доступны растворимые хелаты железа.

Для переноса железа внутри организма используются различные лиганды. У высокоразвитых животных железо переносится с потоком крови трансферринами. Эти железосодержащие белки ответственны за транспорт железа к местам биосинтеза других железосодержащих соединений, таких, как гемоглобин и цитохромы [9, 18]. В трансферринах железо присутствует в степени окисления +III ( $\text{Fe}^{2+}$  не связывается) и координирует две или три тирозильных группы, связанные с гистидиновыми и, возможно, с триптофанильными остатками белковой цепи. Трансферрины имеют относительную молекулярную массу около 80 000 [67], в их молекулы входят два атома железа,

Большинство аэробных микроорганизмов содержит аналогичные соединения — сидерохромы, прочно связывающие и транспортирующие железо(III). Они имеют довольно низкую относительную молекулярную массу 500—1000 и в зависимости от строения и способа хелатирования железа делятся на несколько групп, таких, как феррихромы, ферриоксамины, энтеробактины (рис. 18.21). Эти молекулы являются полидентатными лигандами, они легко образуют весьма устойчивые октаэдрические комплексы с высокоспиновыми атомами  $\text{Fe}(\text{III})$ . Хотя комплексы очень устойчивы, что очень важно для выполнения ими биологических функций (см. ниже), но вместе с тем они обладают достаточной подвижностью, обеспечивающей транспортирование и передачу железа [9]. Феррихромы и ферриоксамины являются тригидроксамовыми кислотами, образующими нейтральные хелаты с участием трех бидентатных гидроксаматных анионов (1—). Энтеробактин содержит другие хелатообразующие функциональные группы, а именно *o*-дигидроксibenзол (катехин). Каждая катехиновая группа в энтеробактине ведет себя как двухзарядный анион (рис. 18.22). В дополнение к устойчивому октаэдрическому окружению атома  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в этих трис-хелатах существует еще симметричная гидрофильная часть молекулы сидерохромов, которая, вероятно, способствует транспорту железа через мембрану клетки [9].

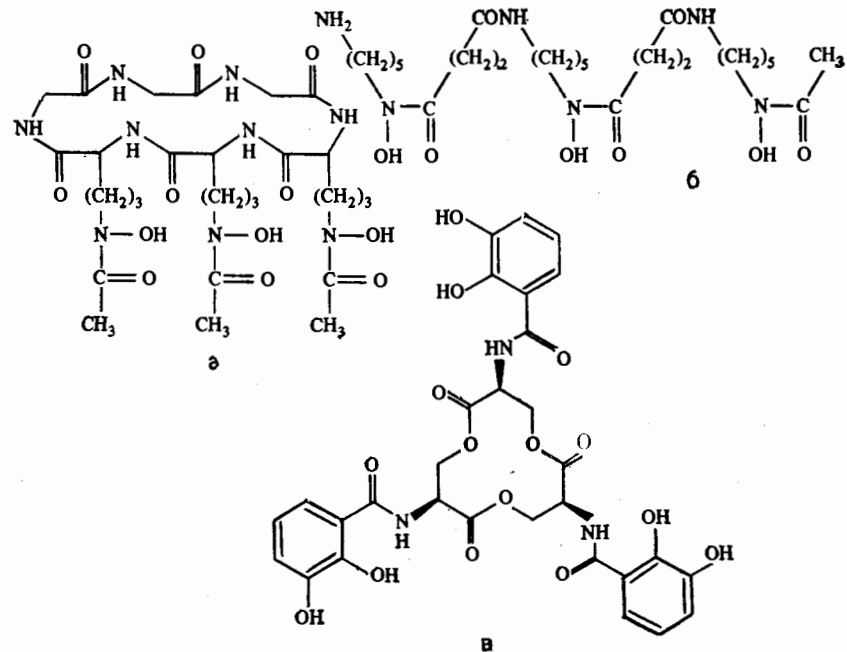


Рис. 18.21. Некоторые бактериальные сидерохромы: а — десферрихром; б — десферриоксамин В, в — энтеробактин

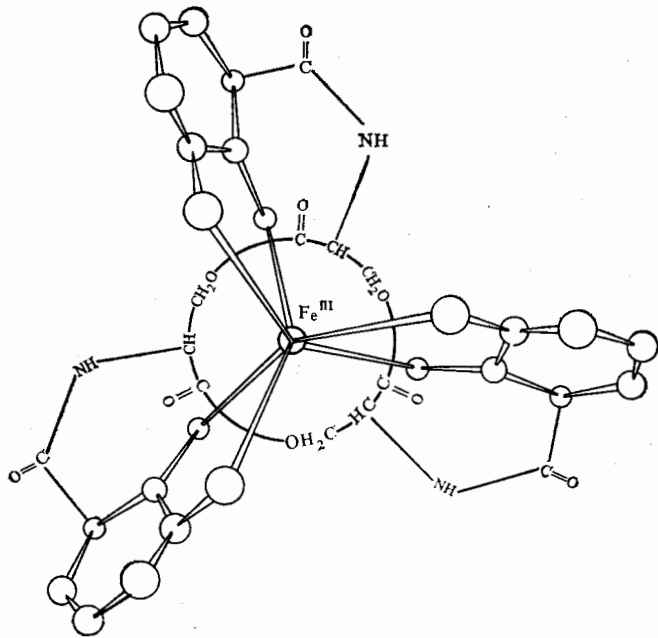


Рис. 18.22. Строение  $\Delta$ -цис-изомера комплекса  $Fe^{III}$  с энтеробактином [68]

Помимо транспорта железа, трансферрины и сидерохромы выполняют и другие важные функции. Так, кональбумин (оватрансферрин) — составная часть яичного белка, но железотранспортными функциями не обладает. Поскольку трансферрины образуют более устойчивые хелаты с  $Fe^{III}$ , чем сидерохромы, можно заключить, что кональбумин действует, как антибактериальный агент, в присутствии избытка которого бактериям будет не хватать железа [18].

Лактоферрин, найденный в молоке, еще более антибактериален, чем трансферрин, и его функция — предохранять от определенных инфекционных заболеваний.

Другим интересным примером биохимии железа является поглощение его бактериями и корнями высоко развитых растений. И те и другие используют хелат-эффект для извлечения железа из почвы. Правда, высоко развитые растения по другому механизму могут восстанавливать железо(III) и поглощать его корнями в виде свободных ионов  $Fe^{2+}$ .

Противоположное явление может возникнуть, если корни растений находятся в анаэробной среде. На орошаемых почвах корни могут быть подвержены действию больших количеств железа(II), и тогда оно становится токсичным. К корням растений в анаэробных почвах поступает газообразный кислород (из воздуха или при фотосинтезе), где он окисляет  $Fe^{II}$  до  $Fe^{III}$ . В этом

случае нерастворимый гидроксид железа(III) не усваивается растениями и тем самым достигается защита растения от отравления железом [69, 70]. Подобная проблема избытка железа имеет место в ряде районов Африки, где готовят пищу в железных горшках. В результате ферментативной обработки при низких pH железо в избыточном количестве вносится в пищу.

До недавнего времени поглощение железа в пищеварительном тракте рассматривалось как результат особого физиологического процесса, однако теперь общепризнано, что поглощение железа основано просто на различной растворимости  $Fe(OH)_2$  и  $FeO(OH)$  [71]. Правда, имеется значительное различие в поглощении содержащегося в геме и негемного железа (первое поглощается в 5—10 раз лучше). Поскольку мясо содержит большое количество гемоглобина, миоглобина и цитохромов, это различие очень важно для аккумуляции организмом железа.

Считается, что железо может быть запасено в форме комплексов типа трансферрина или даже гемоглобина, а у низших организмов — в виде феррихрома.

У высокоорганизованных животных действует хорошо развитый более простой метод аккумуляции железа. Железо запасается в форме ферритина, под которым понимают небольшие частицы метагидроксида железа(III) размером (диаметр) до 7000 пм. В полимерном ядре имеются наряду с фосфатными и гидроксидные группы, а сверху оно покрыто белковой оболочкой (называемой апоферрином). Частицы ферритина являются подходящим источником, из которого хелаты в биологических системах могут заимствовать железо и переносить его к местам потребления. Эти аккумуляторы сочетают высокое содержание железа с его доступностью.

Выше уже отмечалась важность для клеточного дыхания таких железосодержащих белков, как гемоглобин, миоглобин, цитохромы и ферредоксин.

## 18.5. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

При рассмотрении металлопорфириновых и металлоферментных систем было показано, что некоторые металлы играют важную роль в химических реакциях, протекающих внутри живых организмов. Ряд элементов абсолютно необходим для жизненных процессов. Термин «микроэлементы» (широко применяемый, но малоудачный) относится к неорганическим элементам в белках, хотя их содержание там может различаться в очень большой степени. Так, и молибден, и железо — микроэлементы, хотя содержание Mo составляет  $1-2 \cdot 10^{-5} \%$ , а Fe 0,02—0,04% (масс.). Поэтому иногда железо не считают микроэлементом.

Выше была рассмотрена роль железа в различных гемпроизводных и роль цинка в карбоксипептидазе и карбоангидразе; функции других элементов менее известны. Например, некоторые обитатели морской фауны концентрируют ванадий из воды,

Таблица 18.1. Функция и токсичность элементов в биологических системах

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
<sup>1</sup> H	Молекулярный водород участвует в метаболизме некоторых бактерий	—	Составная часть воды и всех органических молекул; D <sub>2</sub> O токсичен для млекопитающих
<sup>2</sup> He	Не известна	—	Используется вместо азота как разбавитель кислорода в дыхательных смесях для предотвращения азотного отравления при работах под избыточным давлением
<sup>3</sup> Li	Не известна	Малотоксичен	Используется в фармакологии для лечения больных с психическими расстройствами
<sup>4</sup> Be	Не известна	Очень токсичен	Попадает в окружающую среду с промышленными газовыми выбросами
<sup>5</sup> B	Не известна, но бор необходим для жизнедеятельности зеленых водорослей и высших растений	Умеренно токсичен для растений; слабо токсичен для млекопитающих	
<sup>6</sup> C	Синтез всех органических молекул и биогенетических карбонатов	Монооксид углерода слабо токсичен для растений и очень токсичен для млекопитающих; CN <sup>-</sup> очень токсичен для всех организмов	Диоксид и монооксид углерода загрязняют окружающую среду при сжигании топлива; CN <sup>-</sup> загрязняют реки вблизи рудников
<sup>7</sup> N	Синтез протеинов, нуклеиновых кислот и т. д. Участвует в круговороте азота (органический азот → → NH <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> → → органический азот); обеспечивает активность определенных микроорганизмов	Аммиак токсичен при высокой концентрации	Накопление в природных водах в результате применения азотных удобрений и слива азотсодержащих сточных вод
<sup>8</sup> O	Необходим для дыхания большинства организмов	Вызывает конвульсии при высоком давлении O <sub>2</sub> ; очень токсичны озон, супероксиды, пероксиды и гидроксиды	Составная часть воды и многих органических молекул в биологических системах

Продолжение

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
<sup>9</sup> F	Жизненно важный элемент; укрепляет зубы млекопитающих и используется в виде CaF <sub>2</sub> некоторыми моллюсками	Умеренно токсичен; может вызывать разрушение зубов (при избытке или недостатке)	Фториды загрязняют окружающую среду в результате применения суперфосфатных удобрений
<sup>11</sup> Na	Важен для нервной деятельности животных. Компонент плазмы крови. Активирует работу некоторых ферментов	Относительно безвреден (при избытке токсичен)	В виде NaCl имеет важное значение для выживаемости растений и животных
<sup>12</sup> Mg	Жизненно важный элемент для всех организмов. Присутствует во всех хлорофиллах. Имеет электрохимическую и ферментативную функции	—	Может быть причиной дефицита других элементов, например Fe, в щелочных почвах
<sup>13</sup> Al	Может активировать некоторые дегидрогеназы и δ-аминолевулинат гидролазы, которая участвует в синтезе порфирина	Умеренно токсичен для большинства растений, малотоксичен для животных	
<sup>14</sup> Si	Обеспечивает рост и скелетообразование некоторых животных, вероятно, существен для развитых растений	Химически нетоксичен, но большие количества силикатной пыли вызывают силикоз	Тонко размолотый асбест для стронтельных работ может стать причиной силикоза. Обнаружена связь между избыточным содержанием кремния в питьевой воде и заболеванием сердца
<sup>15</sup> P	Составная часть ДНК, РНК, мембранных фосфолипидов, АДФ, АТФ и других веществ, участвующих в метаболизме	Неорганические фосфаты относительно безвредны; P <sub>4</sub> и PH <sub>3</sub> очень токсичны для млекопитающих и рыб. Эфиры фосфорной кислоты используются как инсектициды (нервные яды)	Накапливается в почвах и природных водах в результате применения удобрений и детергентов, слива сточных вод
<sup>16</sup> S	Входит в состав белков, витаминов, участвует в обмене веществ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — компонент пищеварительного процесса некоторых морских животных; H <sub>2</sub> S заменяет H <sub>2</sub> O в фотосинтезе у некоторых бактерий, H <sub>2</sub> S и S <sub>8</sub> окисляются бактериями	В свободном виде сера высокотоксична для большинства бактерий и грибов, относительно безвредна для развитых организмов; H <sub>2</sub> S и SO <sub>2</sub> — высокотоксичны	SO <sub>2</sub> — опасный загрязнитель атмосферного воздуха и природных вод

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
17Cl	Жизненно важный элемент для развитых растений и млекопитающих (рост организмов замедляется при дефиците хлора). NaCl — биохимический электролит, HCl — составная часть желудочного сока	Как Cl <sup>-</sup> относительно безвреден. Высокотоксичен в окисленных формах: Cl <sub>2</sub> , ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
19K	Жизненно важный элемент для всех организмов, кроме водорослей; катион цитоплазмы; необходим для нервной и сердечной деятельности	Умеренно токсичен для млекопитающих при вневенных инъекциях	
20Ca	Жизненно важный элемент для всех организмов; входит в состав стенок клеток, костей и некоторых раковин в качестве структурного компонента; участвует в свертывании крови	Относительно безвреден	Может быть причиной дефицита других элементов, например Fe, в щелочных почвах
22Ti	Неизвестна; имеет тенденцию накапливаться в кремнийсодержащих тканях	Относительно безвреден	
23V	Важен для некоторых морских и других животных; при дефиците ванадия замедляется рост, воспроизводство и выживаемость молодняка, замедляется костный метаболизм. Считается, что замедляет биосинтез холестерина у теплокровных	Высокотоксичен для млекопитающих при вневенных инъекциях	Возможно загрязнение от промышленных газовых выбросов
24Cr	Жизненно важный элемент, по биологической роли родствен инсулину	Соединения Cr <sup>VI</sup> высокотоксичны, соединения Cr <sup>III</sup> — умеренно токсичны, канцерогенны	Загрязняет окружающую среду
25Mn	Существен для всех организмов; активирует многие ферменты; дефицит в почве приводит к снижению плодородия, уменьшает рост костей у цыплят	Умеренно токсичен	—
26Fe	Жизненно важный элемент для всех организмов	Малотоксичен, однако избыток его может стать причиной гемохроматозиса	—

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
27Co	Жизненно важный элемент для многих организмов, включая млекопитающих; активирует ряд ферментов, входит в состав витамина B <sub>12</sub>	Очень токсичен для растений и умеренно токсичен для млекопитающих (при вневенных инъекциях)	—
28Ni	Жизненно важный микроэлемент; при дефиците его возможны заболевания печени; стабилизирует закрученные рибосомы	Очень токсичен для большинства растений, умеренно токсичен для млекопитающих; канцероген	Местное промышленное загрязнение природных вод и воздуха
29Cu	Составная часть окислительно-восстановительных ферментов и гемоглобина	Очень токсичен для большинства растений, высокотоксичен для беспозвоночных животных, умеренно — для млекопитающих	Загрязняет окружающую среду за счет промышленных выбросов
30Zn	Жизненно важный элемент для всех организмов; содержится в ферментах, стабилизирует закрученные рибосомы. Необходим для полового созревания и воспроизведения потомства	Малотоксичен	Загрязнения от промышленных выбросов могут привести к заболеванию легких; промышленное использование цинка способствует загрязнению окружающей среды примесным кадмием
33As	Существенный элемент для красных водорослей и млекопитающих; функция неизвестна	Умеренно токсичен для растений, при избытке высокотоксичен для млекопитающих	Опасный загрязнитель окружающей среды; источник загрязнения — горные разработки, добыча каменного угля, производство и применение H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , инсектицидов, гербицидов
34Se	Существенный элемент для млекопитающих и некоторых развитых растений; при дефиците селена овцы подвержены белково-мышечным заболеваниям; компонент глутатионпероксидазы, защищает от окислительного действия свободных радикалов и ионов тяжелых (мягких) металлов	Умеренно токсичен для растений, высокотоксичен для млекопитающих	Некоторые растения концентрируют селен и служат причиной отравления скота

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
<sup>35</sup> Bг	Функция неизвестна, может быть существенным элементом для красных водорослей и млекопитающих	Нетоксичен во всех формах, кроме Вг <sub>2</sub>	—
<sup>42</sup> Mo	Жизненно важный элемент для всех организмов, за исключением зеленых водорослей; в ферментах служит для связывания азота, его фиксации и восстановления нитратов	Умеренно токсичен. В районах с избыточным содержанием молибдена отмечен подагрический синдром	Промышленное загрязнение воздуха может привести к заболеванию легких
<sup>48</sup> Cd	Возможно, существенный элемент для некоторых мелких животных	Умеренно токсичен для всех организмов, вызывает почечную недостаточность, а также, возможно, гипертонию у человека	Загрязнение окружающей среды связано с промышленным использованием цинка
<sup>50</sup> Sn	Существенный элемент, необходимый для роста крыс. Биологическая функция неизвестна	Оловоорганические соединения используются как бактерициды и фунгициды, сильнотоксичные для развитых растений и животных	
<sup>63</sup> I	Существенный элемент для многих организмов; тироксин важен для метаболизма и регуляции роста	Свободный I <sub>2</sub> токсичен; токсичность иодидов точно не установлена; недостаток иода вызывает заболевания щитовидной железы	Концентрируется некоторыми морскими водорослями
<sup>78</sup> Pt	Неизвестна	Умеренно токсичен для млекопитающих при внутривенных инъекциях	Цис-дихлородиамминплатина используется как противоопухолевый препарат
<sup>79</sup> Au	Неизвестна	Токсичность точно не установлена	Используется при лечении артрита
<sup>80</sup> Hg	Неизвестна	Очень токсичен для растений и млекопитающих, если присутствует в растворимой форме. Обладает кумулятивностью	Загрязнение окружающей среды в результате применения органических соединений ртути

Элемент	Биологическая функция	Физиологическое действие	Примечание
<sup>2</sup> Pb	Неизвестна	Очень токсичен, обладает кумулятивностью. Замедляет действие δ-аминолевулинат-дегидратазы, участвующей в синтезе гемоглобина. Один из симптомов отравления свинцом — анемия. Токсичен для центральной нервной системы	Сильное загрязнение атмосферного воздуха в результате сжигания бензина с добавками тетраэтилсвинца; местные загрязнения при использовании свинецсодержащих пигментов
Радиоактивные элементы	Неизвестна	Токсичны за счет радиоактивности	Загрязнение при использовании ядерного топлива

что позволяет предположить участие ванадия в процессе дыхания, хотя ванадий не действует как переносчик кислорода [72]. Его истинная функция остается пока неясной.

Количественная оценка токсичности элементов — сложная проблема. Из-за разнообразных совместных эффектов взаимодействия различных компонентов биологических систем почти невозможно определить границы «полезных» (допустимых) и «вредных» (опасных) концентраций. Также бесконечно разнообразны сами организмы. Действительно, пища одного человека может быть ядом для другого. Не редки явления, когда жизненно важный элемент становится токсичным при концентрациях, выше нормальной. Селен — жизненно важный элемент для млекопитающих, однако для растений, концентрирующих этот элемент, он — яд (см. [73]).

Важное биологическое значение имеют и некоторые щелочные и щелочноземельные элементы. По сравнению с переходными элементами они связываются менее прочно, и поэтому более легко и свободно перемещаются. Функция натрия и калия в клеточных мембранах связана с нервными импульсами. Магний и кальций участвуют в процессе превращения химической энергии в работу мышц. Определенную функцию в биохимических процессах выполняют и некоторые неметаллы [51].

Из всех известных элементов биологически активными являются лишь немногие. К ним относятся молибден ( $Z = 42$ ) — самый тяжелый из металлов и иод ( $Z = 53$ ) — самый тяжелый неметалл. Биологическое действие ферментов связано с наличием, в первую очередь, *d*-элементов 4-го периода, а также калия, натрия, магния, кальция, углерода, азота, фосфора, кислорода, хлора и, конечно, водорода. Элементы, считающиеся жизненно важными или ядовитыми, и их действие на организм

Таблица 18.2. Распространенность элементов в земной коре и природных водах [73, 74]

Элемент	Земная кора		Природные воды, мг/л	
	г/кг	ат./10 <sup>4</sup> ат. Si	реки	
			океаны	
Водород			1,119 · 10 <sup>5</sup>	1,078 · 10 <sup>5</sup>
Гелий				7,2 · 10 <sup>-6</sup>
Литий	0,02	3	0,003	0,18
Бериллий	0,028	3	<1 · 10 <sup>-4</sup>	6 · 10 <sup>-7</sup>
Бор	0,01	1	0,01	4,5
Углерод			1,2 <sup>a</sup>	28 <sup>a</sup>
Азот			0,25 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>
Кислород	474	9,6 · 10 <sup>3</sup>	8,8 · 10 <sup>5</sup>	8,56 · 10 <sup>5</sup>
Фтор	0,625	32,6	0,1	0,1
Неон				0,00012
Натрий	24	1,04 · 10 <sup>3</sup>	9	1,105 · 10 <sup>4</sup>
Магний	20	820	4,1	1,326 · 10 <sup>3</sup>
Алюминий	82	3,02 · 10 <sup>3</sup>	0,4	0,005
Кремний	282	1 · 10 <sup>4</sup>	4	1
Фосфор	1	32	0,02	0,07
Сера	0,26	8,1	3,7	928
Хлор	0,13	3,6	8	1,987 · 10 <sup>4</sup>
Аргон				0,45
Калий	24	610	2,3	416
Кальций	42	1,04 · 10 <sup>3</sup>	1,5	4,22
Скандий	0,022	0,48	4 · 10 <sup>-5</sup>	1,5 · 10 <sup>-5</sup>
Титан	5,7	120	0,003	0,001
Ванадий	0,135	2,64	0,001	0,0015
Хром	0,1	2	0,001	0,0006
Марганец	0,95	17	~0,005	0,002
Железо	56	1000	0,67	0,003
Кобальт	0,025	0,42	2 · 10 <sup>-4</sup>	8 · 10 <sup>-5</sup>
Никель	0,075	1,3	3 · 10 <sup>-4</sup>	0,002
Медь	0,055	0,86	0,005	0,003
Цинк	0,070	1,1	0,01	0,005
Галлий	0,015	0,21	1 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-5</sup>
Германий	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,021		6 · 10 <sup>-5</sup>
Мышьяк	1,8 · 10 <sup>-3</sup>	0,024	~0,001	2,3 · 10 <sup>-3</sup>
Селен	5 · 10 <sup>-5</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	4,5 · 10 <sup>-4</sup>
Бром	0,0025	0,031	~0,02	68
Криптон				2,1 · 10 <sup>-4</sup>
Рубидий	0,09	1	0,001	0,12
Стронций	0,375	4,26	0,050	8,5
Иттрий	0,033	0,37	0,04	1,3 · 10 <sup>-5</sup>
Цирконий	0,165	1,8	0,003	2,6 · 10 <sup>-5</sup>
Ниобий	0,02	0,2		1 · 10 <sup>-5</sup>
Молибден	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,016	0,001	0,01
Рутений	1 · 10 <sup>-6</sup>	1 · 10 <sup>-5</sup>		7 · 10 <sup>-7</sup>
Родий	2 · 10 <sup>-7</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup>		
Палладий	8 · 10 <sup>-7</sup>	8 · 10 <sup>-6</sup>		
Серебро	7 · 10 <sup>-5</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	1 · 10 <sup>-4</sup>
Кадмий	2 · 10 <sup>-4</sup>	0,0018		5 · 10 <sup>-5</sup>
Индий	1 · 10 <sup>-4</sup>	9 · 10 <sup>-4</sup>		1 · 10 <sup>-7</sup>
Олово	2 · 10 <sup>-3</sup>		4 · 10 <sup>-5</sup>	1 · 10 <sup>-5</sup>
Сурьма	2 · 10 <sup>-4</sup>	0,002	0,001	2 · 10 <sup>-4</sup>
Теллур	4 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-5</sup>		
Йод	5 · 10 <sup>-4</sup>	0,004	~0,005	0,06

Продолжение табл. 18.2

Элемент	Земная кора		Природные воды, мг/л	
	г/кг	ат./10 <sup>4</sup> ат. Si	реки	
			океаны	
Ксенон				5 · 10 <sup>-6</sup>
Цезий	0,003	0,02	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>
Барий	0,425	3,08	0,01	0,03
Лантан	0,03	0,2	2 · 10 <sup>-4</sup>	3,4 · 10 <sup>-6</sup>
Церий	0,06	0,4		1,2 · 10 <sup>-6</sup>
Празеодим	0,0082	0,058		6 · 10 <sup>-7</sup>
Неодим	0,028	0,19		2,8 · 10 <sup>-6</sup>
Самарий	0,006	0,04		4,5 · 10 <sup>-7</sup>
Европий	0,0012	0,08		1,3 · 10 <sup>-7</sup>
Гадолиний	0,0054	0,034		7 · 10 <sup>-7</sup>
Тербий	0,0009	0,006		1,4 · 10 <sup>-7</sup>
Диспрозий	0,003	0,02		9,1 · 10 <sup>-7</sup>
Гольмий	0,0012	0,007		2 · 10 <sup>-7</sup>
Эрбий	0,0028	0,017		9 · 10 <sup>-7</sup>
Тулий	0,0005	0,003		2 · 10 <sup>-7</sup>
Иттербий	0,003	0,02		8 · 10 <sup>-7</sup>
Гафний	0,003	0,02		
Тантал	0,002	0,01		2 · 10 <sup>-5</sup>
Вольфрам	0,0015	0,008	3 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>
Рений	5 · 10 <sup>-6</sup>	3 · 10 <sup>-5</sup>		1 · 10 <sup>-6</sup>
Осмий	1 · 10 <sup>-8</sup>	5 · 10 <sup>-8</sup>		
Иридий	1 · 10 <sup>-8</sup>	5 · 10 <sup>-8</sup>		
Золото	4 · 10 <sup>-6</sup>	2 · 10 <sup>-5</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
Ртуть	8 · 10 <sup>-5</sup>	4 · 10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
Таллий	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	0,0022		1 · 10 <sup>-6</sup>
Свинец	1,25 · 10 <sup>-2</sup>	0,06	0,003	3 · 10 <sup>-5</sup>
Висмут	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>-4</sup>		2 · 10 <sup>-5</sup>
Полоний				2 · 10 <sup>-14</sup>
Радон			2 · 10 <sup>-16</sup>	6 · 10 <sup>-16</sup>
Радий			4 · 10 <sup>-10</sup>	1 · 10 <sup>-10</sup>
Торий	9,6 · 10 <sup>-3</sup>	0,041	0,0001	4 · 10 <sup>-8</sup>
Протактиний				2 · 10 <sup>-19</sup>
Уран	2,7 · 10 <sup>-3</sup>	0,011	4 · 10 <sup>-5</sup>	3,3 · 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Неорганический углерод.

<sup>b</sup> Связанный азот.

приведены в табл. 18.1; понятно, что этот список будет расширяться по мере развития науки и техники.

Совершенно логично считать, что железо присутствует в цитохромах и ферредоксинах, поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> имеет значение, соответствующее области потенциалов, в которой протекают биологические процессы. Наоборот, ртуть является для организма ядом, поскольку необратимо связывается с ферментами, подавляя их активность.

В работе [40] сделаны выводы из сравнения биологической активности с распространенностью элементов в земной коре.



Как указано выше, к жизненно важным относятся переходные металлические элементы Fe, Co, Zn, Cu, V, Cr, Mn, Ni и Mo, непереходные металлические Na, K, Mg, Ca и неметаллические элементы C, N, O, P, S, Cl. Все они, исключая Mo, относительно распространены в земной коре (табл. 18.2). Поскольку земная кора состоит в основном из диоксида кремния (кварца) или силикатов, только двадцать четыре элемента встречаются в количестве 1 атом (или больше) на  $10^4$  атомов Si; эти элементы считаются распространенными.

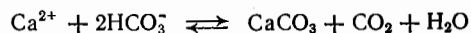
Из распространенных элементов, не проявляющих биологической активности, отметим Si, Al, Ti и Zr. Элементы, которые в наибольшей степени опасны для окружающей среды, наименее распространены в земной коре — As, Pb, Cd и Hg. Можно сделать однозначный вывод: живая природа использует те элементы, которые распространены и легкодоступны для нее. Редкие элементы не используются живыми организмами, поскольку они малодоступны.

Многие элементы, полезные в естественных природных концентрациях, становятся токсичными при более высоких и более низких концентрациях. Интересны в этом отношении медь, селен и даже натрий. Все организмы океана приспособлены к жизни в 0,6 M растворе NaCl, но при слишком высокой концентрации NaCl становится токсичным и вызывает гипертонию, т. е. осмотическую дегидратацию. Живые организмы используют эти элементы и адаптируются к ним. Использование и применение редких элементов с рассеиванием их в окружающую среду может привести к серьезным экологическим проблемам, к которым человек никогда не привыкнет.

## 18.6. БИОХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Многие неметаллы, такие, как H, Cl, N, O, P, S, Si, I, относятся к жизненно важным элементам и часто используются в больших количествах. Тем не менее биологическая химия этих элементов более представлена органическими, чем неорганическими реакциями [75].

Для образования твердых тканей, таких, как кости и раковины, организмами применяются в основном три минерала. Самый важный из них — карбонат кальция; его широкое использование связано, вероятно, с растворимым гидрокарбонатом кальция. Животные, применяющие карбонат кальция, наиболее распространены в жесткой пресной воде, содержащей большие количества кальция и магния, и в воде мелких морей, где парциальные давления диоксида углерода малы и где образуются, например, коралловые рифы. Полнота осаждения карбоната кальция зависит от состояния равновесия:



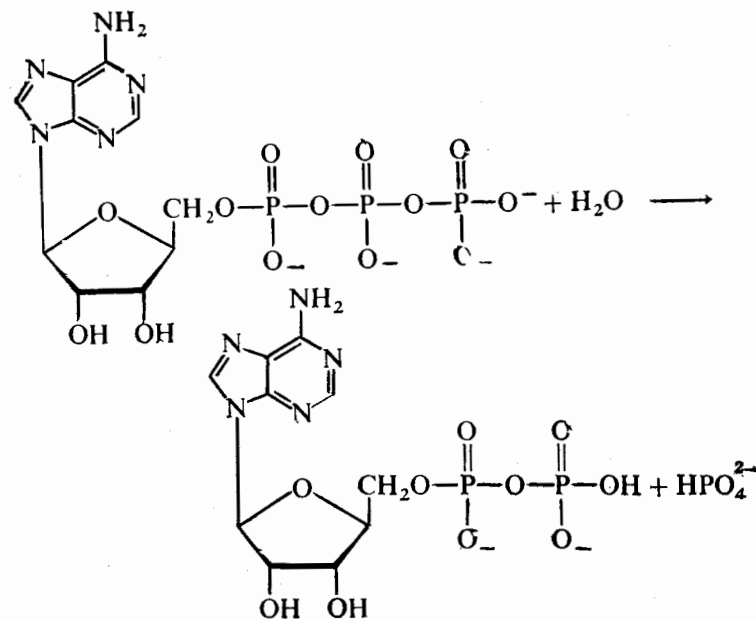
Она увеличивается при высоких значениях  $[\text{Ca}^{2+}]$  и при низких значениях  $[\text{CO}_2]$ . Организмы проявляют заметную способность осаждать карбонат кальция при неподходящих условиях. Некоторые пресноводные улитки способны строить достаточно большие и толстые раковины в озерах с pH 5,7—6,0, где содержание карбоната кальция очень низкое.

Две термодинамические нестабильные формы карбоната кальция — арагонит и ватерит также были найдены в живых организмах, как и более устойчивый кальцит. Это говорит о том, что нет простого объяснения распространенности различных полиморфных модификаций карбоната кальция.

Диоксид кремния — другой минерал, используемый для образования тканей, найден в примитивных водорослях. Одно семейство высокоразвитых растений («лошадиный хвост») содержит  $\text{SiO}_2$ , т. е. песок. Некоторые простейшие организмы применяют диоксид кремния в качестве структурного компонента. Кремний как микроэлемент необходим для роста костей всех высших животных.

Третий используемый в биологических системах минерал — это апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ . Гидроксиапатит ( $\text{X} = \text{OH}$ ) является важным компонентом костной ткани в скелетах позвоночных. Он служит также укрепляющим материалом зубов. Частичное образование фторапатита  $\text{X} = \text{F}$  укрепляет структуру твердых тканей и уменьшает их растворимость в присутствии кислот, образующихся при ферментации. Применение фторида олова как средства против кариеса зубов основано на превращении гидроксиапатита в  $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$  (образуется при низкой концентрации  $\text{SnF}_2$ ) или в  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (образуется при высокой концентрации  $\text{SnF}_2$ ). Фторапатит найден также в некоторых раковых опухолях.

Аденозинтрифосфат (АТФ) образуется непосредственно в фотосинтезе и является конечным продуктом дыхания. Он может затем быть использован как источник энергии многих химических реакций, идущих в клетке. Энергия АТФ — это энергия реакции гидролиза трифосфатной цепи



с образованием аденозиндифосфат-ионов (АДФ). Для полноты прохождения такой реакции необходимо участие ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , образующих устойчивые комплексы с продуктами. Изменение стандартной энергии Гиббса при гидролизе АТФ до АДФ равно  $\approx -31,0$  кДж/моль. При высоких концентрациях АТФ в клетке энергия Гиббса биосинтеза составляет от  $-40$  до  $-50$  кДж/моль [48].

## 18.7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Проблема охраны окружающей среды в значительной мере связана с отрицательным воздействием неорганических веществ. Из неорганических веществ наибольшую экологическую опасность создают ртуть, накапливающаяся в природных водах, диоксид серы и оксиды азота, загрязняющие атмосферный воздух, и свинец.

В древности воздействие человека на окружающую его природу было минимальным. Начальные экологические изменения, вызванные развитием сельского хозяйства, были обратимыми, т. е. мало отличались от повторяющихся природных явлений. На полях, полученных при вырубке леса и затем не возделываемых, снова вырастали леса так же быстро, как после лесных пожаров. С прогрессом цивилизации потребление природных ресурсов увеличилось и в природе начали развиваться необратимые изменения. Так, массовое уничтожение лесов вызывает сильную эрозию почвы. Наблюдаются существенные изменения флоры, фауны и даже климата.

До наступления промышленной революции человек осуществлял достаточный контроль за окружающей его средой, предохраняя ее от полного разрушения. Экологические проблемы возникли в XVIII и XIX веках, и сегодня еще для многих из них не найдено решение. Перед человечеством стоит проблема: как, увеличивая выпуск сельскохозяйственной и промышленной продукции, минимально загрязнять окружающую среду и сохранять природные ресурсы Земли.

Для увеличения производства продуктов питания эффективно использование удобрений и инсектицидов. Они обеспечивают высокую урожайность, но одновременно загрязняют окружающую среду. Большие количества азота, фосфатов и калия поступают в экологическую систему, и в результате исчезают многие реки и озера, превращаясь в застойные болота.

Универсального решения проблемы уменьшения загрязненности от избытка удобрений нет. Даже селективность удобрений не решит этой проблемы. Например, внося огромные количества извести или нитратофосфатов, можно создать при этом в почве дефицит микроэлементов, поскольку некоторые металлы становятся труднодоступными для растений в результате образования нерастворимых фосфатов или гидроксидов, таких, как  $Mn_3(PO_4)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $FeO(OH)$ .

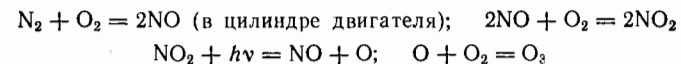
Использование гербицидов и инсектицидов также вызывает трудную проблему. Тщательный контроль за их применением осуществляется редко на практике, поскольку именно хорошие результаты их воздействия приводят к увеличению их потребления. Часто эти препараты замедляют действие ферментов, и при большой степени их применения могут стать причиной различных заболеваний.

Помимо вызываемого искусственно недостатка жизненно важных элементов, может создаваться, наоборот, их избыток. Так, почва может быть отравлена и стать непригодной для сельского хозяйства вследствие внесения в нее элементов, токсичных для организма в высоких концентрациях. Непрерывная иррига-

ция в засушливых районах приводит к накоплению в почве избытка солей. Такое засоление почв даже более губительно для растений, чем специфическое воздействие некоторых отдельных элементов.

Опасными загрязнителями атмосферного воздуха являются многие неорганические вещества. Так, газовые выбросы в производстве оксидов металлов из сульфидных руд ( $Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2$ ) содержат диоксид серы, который необходимо улавливать. Кроме того, и сами металлы попадают в почву [76].

Серьезное осложнение в экологическую проблему городов вносит образование смога и аналогичных загрязнений за счет оксидов азота, которые выделяются при работе двигателей внутреннего сгорания. Процесс образования смога включает следующие неорганические реакции:



Озон, получающийся в этом процессе, является сильным окислителем, кроме того, он обладает раздражающим действием. В этом процессе возможно также образование свободных радикалов из не полностью сгоревших углеводородов.

Потенциально экологически опасным продуктом является диоксид углерода, хотя он обычно не рассматривается как загрязнитель среды [77]. Увеличение концентрации диоксида углерода в атмосфере может вызвать парниковый эффект. Диоксид углерода не поглощает видимую и ближнюю УФ-область излучения Солнца, доходящего до Земли. С другой стороны, длины волн излучения, испускаемого Землей (действующей как черное тело) значительно длиннее, и некоторая часть этого ИК-излучения поглощается диоксидом углерода в атмосфере. Поскольку температура Земли сбалансирована благодаря равновесию между энергией, получаемой от Солнца, и энергией, излучаемой обратно Землей, такое поглощение энергии диоксидом углерода может изменить климат Земли, даже вызвать расплавление полярных льдов [78]. Хотя вопросы о влиянии и скорости аккумуляции энергии диоксидом углерода дискуссионны, однако общее мнение таково, что это явление реально [79—81].

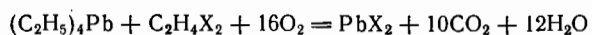
Большую опасность с учетом масштаба действия представляют газовые выбросы диоксида серы, которые, как отмечено выше, образуются при переработке сульфидных руд. В этих выбросах содержится также диоксид азота. Взаимодействуя с водой облаков, они создают кислотную среду (отсюда происхождение термина «кислые дожди»). Обычно кислотность дождевой воды отвечает  $pH = 5,6$ ; известны случаи, когда значение  $pH$  достигало 4,3 и даже 1,5 [82].

Кислые дожди оказывают вредное влияние на экологическую систему. Если они выпадают в районах, богатых известняком,

то благодаря его буферному действию влияние кислых дождей нейтрализуется. Буферное действие отсутствует в безызвестняковых горных породах и почвах, рН воды в озерах может опуститься ниже 5. Вредное действие кислотности проявляется также в том, что кислотная среда переводит в раствор металлы из оксидов, а это могут быть такие токсичные металлы, как цинк, железо, марганец и алюминий [83].

Накопление фторхлоруглеродов в атмосферном воздухе также может вызвать парниковый эффект. Эти вещества поглощают ИК-излучение с длиной волны 8—12 нм. Хотя их количество в атмосфере никогда не превысит количества других веществ (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O), поглощающих в этой области ИК-спектра, однако их накопление способствует повышению температуры. Подсчитано, что если фторхлоруглероды будут интенсивно использоваться и дальше (в аэрозольных баллонах), то в XXI веке их парниковый эффект превзойдет тот же эффект от CO<sub>2</sub> [84].

Алкильные соединения свинца раньше активно использовались для повышения октанового числа бензинов для автомобильных двигателей. Дибромэтан и дихлорэтан применяются для получения летучих (при температуре горения бензина) галогенидов свинца (чтобы избежать образования нелетучих соединений, загрязняющих двигатель):



Галогениды свинца (II) создают в атмосфере аэрозоли в концентрации 10—50 мкг/м<sup>3</sup>. Установлено, что фактическое содержание свинца в атмосфере в некоторых районах в 1000 раз превышает естественный уровень. Биологическое действие этих загрязнителей еще мало изучено, но, очевидно, что свинец попадает в пищу и концентрируется в организме.

Воздух загрязняется также промышленными дымами, которые могут содержать, помимо сажи, канцерогенные вещества и частицы тяжелых металлов, вызывающие заболевание легких. Улавливание таких металлов — не только необходимое санитарно-гигиеническое мероприятие; оно и экономически выгодно. Например, первое промышленное производство металлического рения было основано на использовании дымовой пыли, оставшейся после переработки молибденовой руды.

Сбрасывание кислотных стоков, отработанных растворов электролизеров (содержащих цианиды) и различных органических отходов заметно снижает качество воды. Большую опасность представляют относительно малые количества токсичных материалов, которые могут концентрироваться в живых организмах. Известно, что ртуть в небольших концентрациях остается в растворах электролитических ванн (в производстве гидроксида натрия и хлора). Сточные воды, сбрасываемые в природные водоемы, уменьшают концентрации ртути в воде. Однако микроорганизмы способны превращать ртуть в катион метилртути

CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, который прочно связывается с биологической системой (возможно, за счет серы в белках) и концентрируется в рыбных продуктах питания [85].

Маловероятно, что человек сможет извлечь когда-либо пользу от случайного выделения различных элементов в экологическую систему. Хотя определенные элементы в разумных количествах, например, фтор, могут быть полезны, но трудно себе представить, что случайно и неконтролируемо выброшенные химические отходы станут полезными для здоровья.

## Контрольные вопросы

18.1. Объясните, почему такие *d*-элементы, как Mn, Fe, Co и Cu, более необходимы для фотосинтеза и дыхания, чем Zn, Ga или Ca.

18.2. Имеются два пути накопления энергии, необходимой для фотосинтеза. Первый путь осуществляется по механизму захватывания фотонов (рис. 18.6), второй — запасание хлорофилла с последующим превращением его в хлоропласт. Какой из этих путей аналогичен работе электрического аккумулятора?

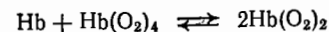
18.3. Объясните, почему в состав ферментов обычно входят ионы с низкой энергией СКП, т. е. Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> (а не Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> или Cu<sup>2+</sup>).

18.4. Рассмотрите типы корреляции а) между токсичностью металлов и их электроотрицательностью, б) между токсичностью металлов и растворимостью их сульфидов, в) между токсичностью металлов и устойчивостью их хелатов.

18.5. Покажите, как координация молекулы O<sub>2</sub> гем-группой обеспечивает спаривание электронов в молекуле O<sub>2</sub>.

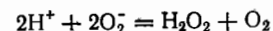
18.6. Карбоксипептидаза A(Co<sup>2+</sup>) является более активным металлоферментом, чем карбоксипептидаза A(Zn<sup>2+</sup>). Почему Co<sup>2+</sup> не входит в состав природных биохимических систем?

18.7. Предскажите, каким путем будет достигаться состояние равновесия



18.8. Используя значение стандартных потенциалов восстановления O<sub>2</sub> до надпероксида-, пероксид- и гидроксид-ионов, постройте диаграмму Латимера. Объясните биологическое значение этих потенциалов, при этом примите во внимание, что живая клетка — это восстановитель по отношению к O<sub>2</sub>.

18.9. Укажите, к какому типу химических реакций относится биохимический процесс



18.10. Схема взаимодействия молекул гемоглобина или миоглобина с молекулами кислорода показана на рис. 18.10. Иногда это взаимодействие изображается по-другому, а именно Fe<sup>III</sup> ← (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Обсудите, насколько достоверно обе схемы передают этот процесс.

18.11. На основании положения элементов в Периодической системе предскажите, какой элемент может заменить молибден в нитрогеназе. Учтите, что фиксация азота осуществляется в результате реакций комплексообразования и окисления-восстановления.

18.12. Кислыми дождями называются атмосферные осадки с рН < 5,6. Объясните, почему нельзя просто указать, что осадки имеют рН < 7.

18.13. Действительно ли на рис. 18.22 изображен Δ-изомер?

## Приложение 1. Традиционные ионные радиусы

Приведены значения радиусов  $r$  ионов в кристаллах при КЧ = 6 по Полингу.

Ион	$r$ , пм	Ион	$r$ , пм	Ион	$r$ , пм
Ac <sup>3+</sup>	111 <sup>a</sup>	Ge <sup>4+</sup>	53	Rb <sup>+</sup>	148
Ag <sup>+</sup>	126	Ge <sup>4-</sup>	272	S <sup>6+</sup>	29
Al <sup>3+</sup>	50	H <sup>-</sup>	208	S <sup>2-</sup>	184
Ar	154 <sup>b</sup>	He	93 <sup>b</sup>	Sb <sup>5+</sup>	62
As <sup>5+</sup>	47	Hg <sup>2+</sup>	110	Sb <sup>3-</sup>	245
As <sup>3-</sup>	222	I <sup>7+</sup>	50	Sc <sup>3+</sup>	81
Au <sup>+</sup>	137	I <sup>-</sup>	216	Se <sup>6+</sup>	42
V <sup>3+</sup>	20	In <sup>3+</sup>	81	Se <sup>2-</sup>	198
Va <sup>2+</sup>	135	K <sup>+</sup>	133	Si <sup>4+</sup>	41
Be <sup>2+</sup>	31	Kr	169 <sup>b</sup>	Si <sup>4-</sup>	271
Bi <sup>5+</sup>	74	La <sup>3+</sup>	115	Sn <sup>4+</sup>	71
Bi <sup>3-</sup>	213	Li <sup>+</sup>	60	Sn <sup>4-</sup>	294
Br <sup>7+</sup>	39	Mg <sup>2+</sup>	65	Sr <sup>2+</sup>	113
Br <sup>-</sup>	195	Mn <sup>7+</sup>	46	Ta <sup>5+</sup>	66 <sup>a</sup>
C <sup>4+</sup>	15	Mo <sup>6+</sup>	62	Te <sup>6+</sup>	56
C <sup>4-</sup>	260	N <sup>5+</sup>	11	Te <sup>2-</sup>	221
Ca <sup>2+</sup>	99	N <sup>3-</sup>	171	Th <sup>4+</sup>	95 <sup>a</sup>
Cd <sup>2+</sup>	97	Na <sup>+</sup>	95	Ti <sup>4+</sup>	68
Ce <sup>4+</sup>	101	Nb <sup>5+</sup>	70	Tl <sup>3+</sup>	95
Cl <sup>7+</sup>	26	Ne	112 <sup>b</sup>	V <sup>5+</sup>	59
Cl <sup>-</sup>	181	O <sup>6+</sup>	9	W <sup>6+</sup>	65 <sup>a</sup>
Cr <sup>6+</sup>	52	O <sup>2-</sup>	140	Xe	190 <sup>b</sup>
Cs <sup>+</sup>	169	P <sup>5+</sup>	34	Y <sup>3+</sup>	93
Cu <sup>+</sup>	96	P <sup>3-</sup>	212	Zn <sup>2+</sup>	74
F <sup>7+</sup>	7	Pb <sup>4+</sup>	84	Zr <sup>4+</sup>	80
F <sup>-</sup>	136	Ra <sup>2+</sup>	144		
Ga <sup>3+</sup>	62				

<sup>a</sup> По Боклю и Белову.—Дополн. ред. <sup>b</sup> Так называемый одновалентный радиус по Полингу.

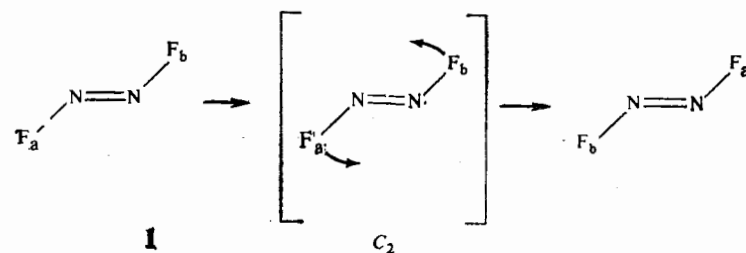
## Приложение 2. Симметрия и символы термов

1. Точечная симметрия молекул. Элементы и операции симметрии. Для химика-неорганика представляют интерес два типа симметрии. Первый тип — это трансляционная (пространственная) симметрия, используемая для описания симметрии кристаллов и заключающаяся в параллельных переносах (трансляциях) структурного элемента кристалла в трех измерениях. Трехмерная периодичность, полученная совокупностью возможных трансляций, называется кристаллической решеткой. Структурный элемент, повторением которого путем кратчайших трансляций образуется кристаллическая решетка, называется элементарной ячейкой; она имеет форму параллелепипеда. (В элементарной ячейке может размещаться от одного атома до 100 и более). Любому атому в данной элементарной ячейке соответствует трансляционно-эквивалентный атом в другой такой же элементарной ячейке того же кристалла.

Второй тип — это точечная симметрия. Ее используют при описании симметрии отдельных молекул, имеющих геометрическую форму того или иного многогранника. Симметрия молекул определяется совокупностью воображае-

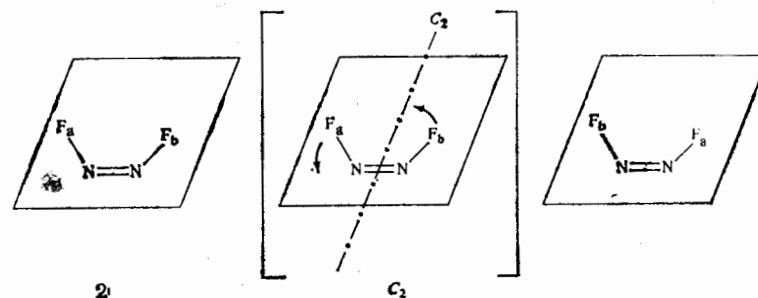
мых операций, в результате которых молекула совмещается сама с собой. Такие операции называют операциями симметрии\*. Сначала выбирают от правную (всегда неподвижную) точку и относительно нее осуществляют операции симметрии, например операцию вращения молекулы вокруг оси, проходящей через эту точку.

Рассмотрим молекулу транс-дифторида азота:



Если ось вращения перпендикулярна плоскости листа и проходит посередине между атомами азота, то после поворота молекулы на  $180^\circ$  получится тождественная конфигурация. Тогда поворот на угол  $\theta = 180^\circ$  является операцией симметрии для этой молекулы, а ось, вокруг которой производится вращение, — элементом симметрии. Молекула 1, таким образом, имеет поворотную ось симметрии  $360^\circ/\theta$ -порядка, т. е. второго, потому что поворот на  $180^\circ$  нужно произвести дважды, чтобы все атомы вернулись в исходные положения\*\*.

Молекула цис-дифторида азота:

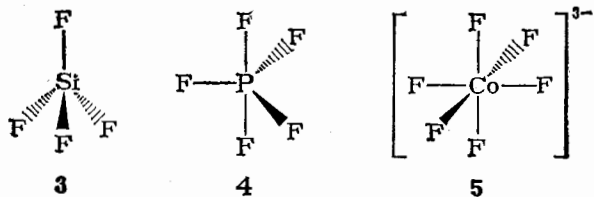


не имеет оси, перпендикулярной плоскости листа и допускающей поворот на какой-либо угол, отличный от тривиального поворота на  $360^\circ$ , но можно провести другую ось, лежащую на плоскости листа на равном расстоянии от двух атомов азота и двух атомов фтора. Эта ось для молекулы 2 также является поворотной осью второго порядка  $C_2$ .

\* Важнейшие из операций симметрии следующие: 1) поворот на угол  $360^\circ/n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) вокруг оси, которая называется поворотной осью симметрии  $n$ -го порядка и обозначается, по Шенфлису,  $C_n$ ; 2) отражение в плоскости симметрии  $\sigma$ ; 3) инверсия в точке, которая называется центром симметрии (инверсии) и обозначается  $i$ . Эта операция заключается в том, что каждый вектор  $\vec{r}$ , исходящий из центра инверсии, преобразуется в противоположный вектор  $-\vec{r}$ .—Прим. ред.

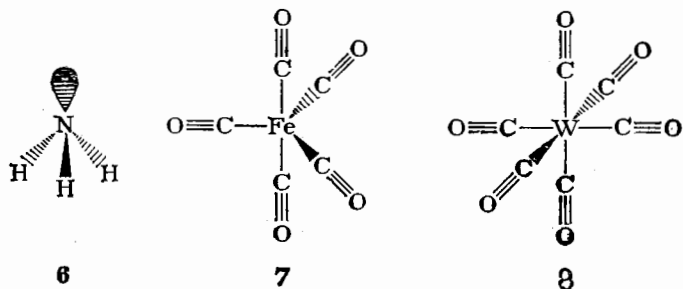
\*\* Атом фтора  $F_a$  после первого поворота на  $180^\circ$  занимает положение атома  $F_b$ , и наоборот. Химически оба атома фтора неразличимы, но математически для получения исходной молекулы необходим второй поворот, чтобы атом  $F_a$  вернулся на свое начальное место.

В разд. 2.2 было показано, что атомные орбитали бывают четные и нечетные. Первые не изменяются при операции симметрии — повороте вокруг центра симметрии, а вторые изменяются, т. е. нечетные орбитали не имеют центра симметрии. Подобное наблюдается и для молекул. Например, из трех частиц с разной геометрической формой



только октаэдрическая частица 5 имеет центр симметрии, а у тетраэдрической частицы 3 и тригонально-бипирамидальной частицы 4 такого центра инверсии нет.

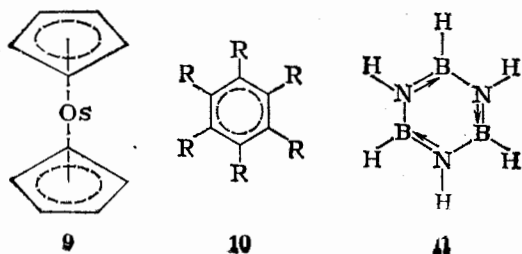
Рассмотрим типы осей симметрии. Частица 3 имеет четыре поворотные оси симметрии третьего порядка ( $C_3$ ), каждая из которых совпадает с геометрической осью связи Si—F. Аналогично, можно найти оси вращения  $C_3$  в следующих молекулах:



В молекуле аммиака 6 ось  $C_3$  совпадает с осью гибридной орбитали азота, содержащей неподеленную пару электронов. Эта ось  $C_3$  равноудалена от трех атомов водорода. Такую же ось вращения имеет и молекула  $NF_3$ . Элементами симметрии частицы 7 являются ось  $C_3$  и три оси  $C_2$  (совпадающие с осями экваториальных связей Fe—CO).

Молекула 8 имеет три оси вращения четвертого порядка ( $C_4$ ) OC—W—CO, четыре оси  $C_3$ , проходящие через противоположащие грани октаэдра, и шесть осей  $C_2$ , проходящих через противоположащие ребра октаэдра.

Некоторые молекулы могут иметь поворотные оси более высокого порядка:



Так молекула осмоцена 9 обладает поворотной осью пятого порядка ( $C_5$ ), проходящей через атом Os перпендикулярно плоскостям циклопентадиенильных циклов. Такую же ось  $C_5$  имеет и молекула ферроцена  $[Fe(cp)_2]$ . В молекулах бензола ( $R = H$ ) и производных 10 имеется ось шестого порядка ( $C_6$ ), тогда как в молекуле боразина 11 оси  $C_6$  нет, так как при повороте на  $60^\circ$  атом В переместится на место атома N, и наоборот.

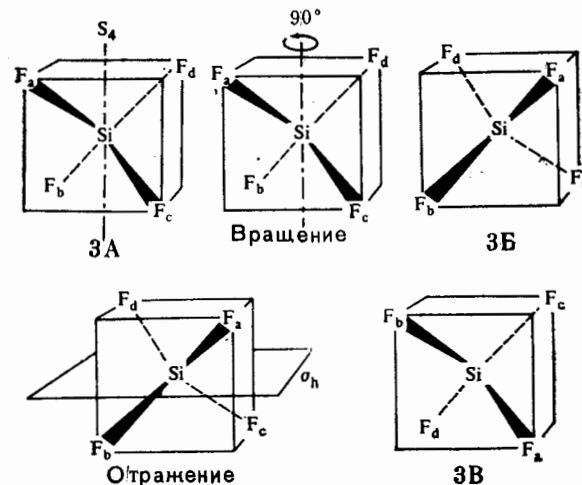
Все рассмотренные выше оси  $C_n$  называют *собственными (истинными)* поворотными осями симметрии.

Операция вращения вокруг оси  $C_1$  приводит к получению той же молекулы, что и исходная, поэтому ее называют *операцией тождественности*, а ось — *тождественной осью* и обозначают  $I$ . Эта операция симметрии равноценна двум последовательным операциям вращения вокруг оси  $C_2$  или трем операциям вращения вокруг оси  $C_3$ , т. е.  $C_2 \cdot C_2 = I$  и  $C_3 \cdot C_3 \cdot C_3 = I$ .

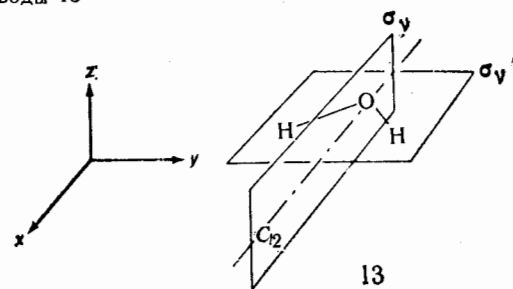
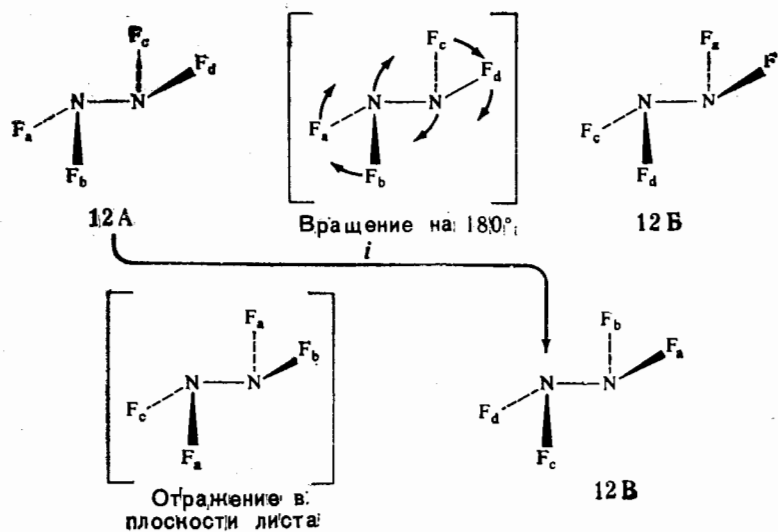
Еще одним элементом симметрии является *плоскость симметрии*. Оптически активные молекулы в геометрическом представлении не имеют плоскости симметрии. Кроме того, у них отсутствует и центр симметрии. Молекулы большинства неорганических веществ не обладают оптической активностью и содержат одну или более плоскость симметрии. Например, все плоские молекулы, такие, как 1, 2 и 11, имеют плоскость симметрии  $\sigma$ , в которой лежат все атомы этих молекул.

Плоскости симметрии делятся на горизонтальные ( $\sigma_h$ ), если ось высшего (в данной молекуле) порядка перпендикулярна к ним, и вертикальные ( $\sigma_v$ ), если ось высшего порядка лежит в этой плоскости. Плоскости  $\sigma_h$  имеются в частицах 1, 4, 5, 7—11, а плоскости  $\sigma_v$  — в частицах 2—11.

Существуют более сложные (*несобственные*) оси симметрии, называемые *инверсионными (зеркально-поворотными, обозначаются  $S_n$ )*. Несобственное вращение можно разбить на два этапа: поворот частицы на угол  $(360^\circ/n)$  и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной поворотной оси симметрии, причем сама частица может и не иметь этих элементов симметрии по отдельности. Так, молекула 3 не имеет оси  $C_4$ , но имеет инверсионную ось симметрии  $S_4$ :



Рассмотрим *транс*-конфигурацию 12 тетрафторгидразина. Сочетание элементов симметрии  $C_2$  и  $\sigma_h$  равнозначно инверсионной оси  $S_2$ :



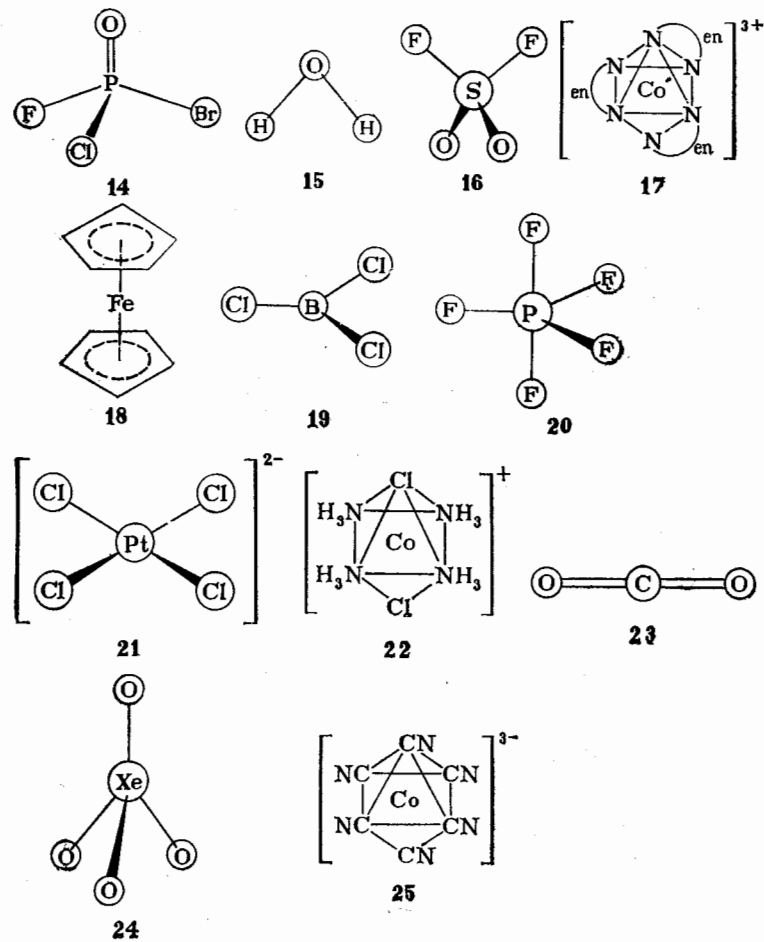
имеет следующие элементы симметрии: одну ось  $C_2^x$  ( $x$  — координата этой оси), две плоскости  $\sigma_v$  ( $\sigma_{xz}$  и  $\sigma_{yz}$ ) и, конечно,  $I$ . Полный набор элементов симметрии молекулы называется *точечной группой симметрии*. Существует бесчисленное множество точечных групп, однако число групп, с которыми практически имеют дело химики-неорганики, сравнительно невелико (табл. 1).

В то же время, как видно, операция  $S_2$  эквивалентна операции  $i$  (вращение вокруг центра симметрии). Аналогичную операцию  $S_2$  можно провести с молекулой 2, которая имеет ось  $C_2$  и центр симметрии, но нельзя — с молекулой 3, которая имеет оси  $C_2$ , но не имеет центра симметрии.

Заметим, что инверсионная ось  $S_1$  эквивалентна плоскости симметрии  $\sigma$ , так как  $C_1 = 1$ . Таким образом все операции симметрии могут быть выражены через элементы симметрии  $C_n$  или  $S_n$ , поскольку  $i = S_2$ ,  $I = C_1$  и  $\sigma = S_1$ .

Таблица 1. Точечные группы симметрии

Группа	Элементы симметрии	Примеры
$C_1$ (частица полностью асимметрична)	Поворотная ось первого порядка	14
$C_{2v}$	Поворотная ось $C_2$ и две взаимно перпендикулярные плоскости $\sigma_v$ , ось $C_2$	15, 16
$D_3$	Поворотная ось $C_3$ и три оси $C_2$ , перпендикулярные к $C_3$	17
$D_{5d}$	Поворотная ось $C_5$ , пять плоскостей симметрии, включающих ось $C_5$ и пять осей $C_2$ , перпендикулярных к $C_5$	18
$D_{3h}$	Набор для $D_3$ и горизонтальная плоскость $\sigma_h$	19, 20
$D_{4h}$	Поворотная ось $C_4$ четыре оси $C_2$ , перпендикулярные к $C_4$ , и горизонтальная плоскость $\sigma_h$	21, 22
$D_{\infty h}$	Одна ось А—В—А и горизонтальная плоскость $\sigma_h$	23
$T_d$	Тетраэдрическая симметрия	24
$O_h$	Октаэдрическая симметрия	25
$I_h$	Икосаэдрическая симметрия	рис. 14.29





**2. Симметрия атомных орбиталей.** Наиболее часто используются следующие обозначения симметрии атомных орбиталей:  $a_{1g}$  — орбиталь невырожденная и симметричная относительно главной оси  $x$ , перпендикулярной к листу (символ  $a$ ), симметричная по отношению к другой оси ( $y$  или  $z$ ) и к отражению в вертикальной плоскости симметрии (индекс 1), четная (индекс  $g$ );

$a_{1u}$  — отличается от  $a_{1g}$  тем, что эта орбиталь нечетная (индекс  $u$ );

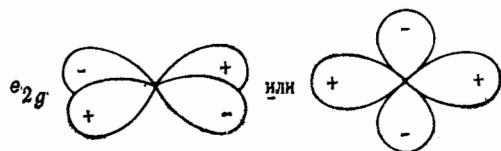
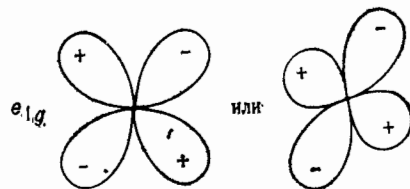
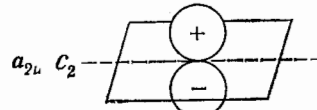
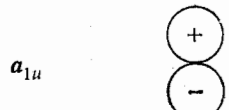
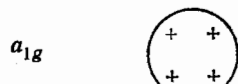
$a_{2u}$  — орбиталь невырожденная и симметричная относительно главной оси (символ  $a$ ), но асимметричная по отношению к другой оси  $C_2$  (индекс 2), нечетная (индекс  $u$ );

$b_{1u}$  — орбиталь невырожденная, но асимметричная относительно главной оси (символ  $b$ ), симметричная по отношению к вертикальной плоскости (индекс 1) и нечетная (индекс  $u$ );

$b_{2u}$  — отличается от  $b_{1u}$  тем, что эта орбиталь асимметрична по отношению к вертикальной плоскости (индекс 2);

$e_{1g}$  — орбиталь, дважды вырожденная (символ  $e$ ), асимметричная по отношению к оси  $z$  при повороте на  $180^\circ$  (индекс 1), четная (индекс  $g$ );

$e_{2g}$  — орбиталь, дважды вырожденная (символ  $e$ ), асимметричная по отношению к оси  $z$  при повороте на  $90^\circ$  (индекс 2), четная (индекс  $g$ ).



**3. Атомные состояния и символы термов.** Энергия спектрального перехода термов математически описывается формулой Ридберга (см. разд. 2.1). В спектроскопии обычно используют слово «терм» для обозначения энергии, связанной с состояниями атомов, участвующих в электронных переходах. Символы термов — это сокращенное описание энергии, моментов количества движения и спиновой мультиплетности атома в определенном состоянии.

Атомы в состоянии  $S, P, D, F$  имеют те же орбитальные моменты количества движения, что и атом водорода с его единственным электроном на  $s, p, d, f$ -орбиталях. Энергетическое состояние атома можно определить квантовым числом  $L$ , аналогичным квантовому числу  $l$  атомной орбитали (так,  $L = 2$  описывает  $D$ -состояние атома, как  $l = 2$  отвечает  $d$ -подуровню).

Набор орбитальных моментов количества движения вдоль данной оси определяется как

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$$

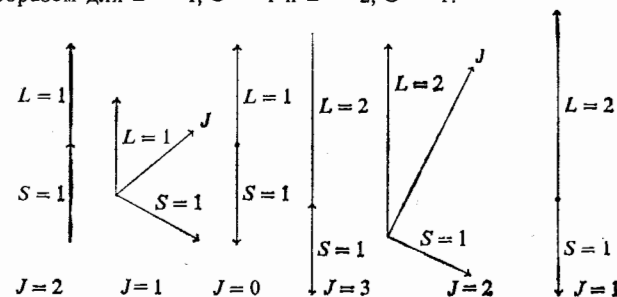
Следовательно, число возможных значений  $M_L$  равно  $(2L + 1)$ . Аналогично, можно ввести спиновое квантовое число  $S$  атома, равное сумме спинов электронов. Для данного значения  $S$  имеется  $(2S + 1)$  спиновых состояний, характеризуемых набором значений спиновых моментов количества движения  $M_S$ :

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$$

Поскольку общий момент количества движения электрона есть сумма векторов  $M_L$  и  $M_S$ , квантовые числа  $L$  и  $S$  можно объединить в одно квантовое число  $J$ :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

Расчет значений  $J$  по известным  $L$  и  $S$  графически можно изобразить следующим образом для  $L = 1, S = 1$  и  $L = 2, S = 1$ :

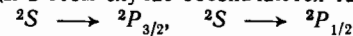


Число возможных значений  $J$  определяет мультиплетность атомного состояния. В обоих примерах, представленных выше, мультиплетность равна трем (в первом примере  $J = 0, 1$  и  $2$ , а во втором  $J = 1, 2$  и  $3$ ).

Для всех конфигураций атома, кроме  $ns^1$ , мультиплетность задается выражением  $2S + 1$ ; для  $ns^1$ -конфигурации ( $L = 0, S = 1/2$ ) имеется одно значение  $J = +1/2$ .

Мультиплетность указывают сверху слева при обозначении атомного состояния, конкретное значение  $J$  в терме записывают справа внизу. Так, состояние атома в первом примере ( $L = 1$ ) — это состояние  $^3P$ , а во втором примере ( $L = 2$ ) — это состояние  $^3D$ . Эти обозначения читают так:  $^3P$  — триплет  $P$ ,  $^3D$  — триплет  $D$ . Конкретными термами, будут  $^3P_2, ^3P_1$  и  $^3P_0$  (первый пример) и  $^3D_3, ^3D_2$  и  $^3D_1$  (второй пример).

Рассмотрим переход электрона с  $1s$ -орбитали атома водорода на  $2p$ -орбиталь. Термы и переходы в этом случае обозначаются так:



Необходимо отметить следующее. Несмотря на то, что основному состоянию водорода отвечает только одно значение  $J$ , в спектроскопии терм записывают как  $^2S_{1/2}$ . Это объясняется тем, что, вообще переходы между состояниями с различной спиновой мультиплетностью являются спин-запрещенными и, таким образом, переходы от спин-спаренного синглета ( $^1S$ ) к спин-неспаренному триплету ( $^3S$ ) не разрешаются. Однако в основном состоянии атом водорода (а также атом щелочных элементов) имеет один неспаренный электрон, и переход в дублетные состояния  $^2S$  с одним неспаренным электроном разрешен.

Отметим, что терм  $^2P_{3/2}$  лежит немного выше по энергии, чем терм  $^2P_{1/2}$  и поэтому спектральная линия атома водорода расщепляется на дублет (отсюда происхождение обозначения  $^2S$ ).

Для атома гелия  $L = 0, S = 0$  и  $J = 0$ , и поэтому терм основного состояния обозначается  $^1S_0$ . У атома бора заполненные уровни и подуровни ничего не вносят в символ терма, поскольку и  $1s^2$  и  $2s^2$ -электроны отвечают равенству  $L = S = J = 0$ . Напротив,  $2p^1$ -электрон имеет  $L = 1, S = 1/2$  и  $J = 1 \pm 1/2$ , откуда возникают следующие термы:  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$ . У атома углерода есть два  $p$ -электрона. Они могут быть спаренными или неспаренными, поэтому  $L = 2, 1, 0; S = 1, 0$  и  $J = 3, 2, 1, 0$ , что осложняет выбор термов (см. ниже). Для атома неона терм основного состояния вновь будет  $^1S_0$ , для натрия  $^2S_{1/2}$  и для магния  $^1S_0$ .

При наличии двух или более электронов необходимо проводить так называемый систематический отбор термов. На примере  $p^2$ -конфигурации атома углерода поясним правила отбора,

1. Определяют возможные значения  $M_L$  и  $M_S$ . Для  $p^2$ -конфигурации  $L$  может иметь максимальное значение 2, а  $M_L$  — значения  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Электроны могут быть спаренные ( $M_S = 0$ ) или неспаренные ( $M_S = +1, -1$ ).

2. Определяют электронные конфигурации, которые разрешены принципом Паули. Наиболее простой путь — это распределение электронов по квантовым ячейкам трех  $p$ -орбиталей:

$M_L =$	+2	0	-2	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
$m_s$	+1	↑↓		↑	↑	↓	↓		↑	↑	↓	↓		↑	↑
	0	↑↓		↑		↓			↓	↓				↑	↑
	-1		↑↓		↑	↑			↓	↓				↓	↓
$M_S =$	0	0	0	+1	+1	+1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0

Заполнение подуровня электронами проводится, пока не будут исчерпаны все варианты. Значение  $M_L$  для каждого микросостояния находится суммированием значений  $m_l$  каждого электрона, а значение  $M_S$  — суммированием значений  $m_s$  (для электронов, обозначенных ↑ и ↓, значения  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$  соответственно). Для проверки распределения подсчитывают общее число микросостояний  $N$  для электронной конфигурации  $l^x$ , т. е. имеющей  $x$  электронов на подуровне с данным орбитальным квантовым числом  $l$ , по формуле

$$N = N_l! / x! (N_l - x)!$$

где  $N_l = 2(2l + 1)$ . Для  $p^2$ -конфигурации ( $l = 1$ ) имеем:  $N_l = 6$  и  $x = 2$ , откуда  $N = 15$ .

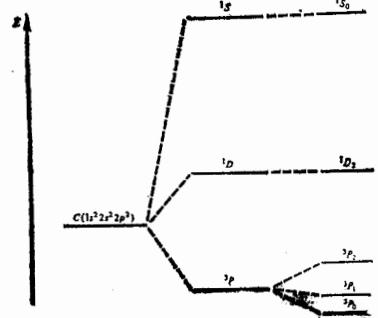
3. Составляют карту микросостояний:

	$M_S = +1$	0	-1
$M_L$	-2 -1 0 +1 +2	- + + + -	+ + + + +

4. Распределяют все микросостояния по соответствующим атомным состояниям. Атомному состоянию  $1s$  соответствует одно микросостояние с  $M_L = M_S = 0$ . Атомному состоянию  $1D$  отвечают пять микросостояний с  $M_S = 0$  и всеми значениями  $M_L$  (от  $-2$  до  $+2$ ). Оставшиеся девять микросостояний с  $M_S$  и  $M_L$ , изменяющимися от  $+1$  до  $-1$ , принадлежат  $3P$ -состоянию. Другими словами, каждое атомное состояние имеет на карте микросостояний  $(2S + 1)$  вертикальных колонок и  $(2L + 1)$  горизонтальных рядов; так, состоянию  $5D$  отвечало бы 5 колонок и 5 рядов; т. е. 25 различных микросостояний.

Для атома углерода имеем состояния:  $1S$ ,  $1D$  и  $3P$ . Последнее состояние вследствие своей триплетности расщепляется на три термина  $3P_0$ ,  $3P_1$  и  $3P_2$  (см. рисунок).

Состояния с различными электронными конфигурациями характеризуются, таким образом, следующими наборами термов:



Расщепление термов, соответствующее электронной конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$  атома углерода

1) для эквивалентных электронов (с одинаковым главным квантовым числом  $n$ )

$$s^2, p^6, d^{10} - 1S$$

$$p^1, p^5 - 2P$$

$$p^2, p^4 - 3P, 1D, 1S$$

$$p^3 - 4S, 2D, 2P$$

$$d^1, d^9 - 2D$$

$$d^2, d^8 - 3F, 3P, 1G, 1D, 1S$$

$$d^3, d^7 - 4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2D, 2P$$

$$d^4, d^6 - 5D, 3H, 3G, 3F, 3F, 3D, 3P, 3P, 1I, 1G, 1G, 1F, 1D, 1D, 1S, 1S$$

$$d^5 - 6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G, 2G, 2F, 2F, 2D, 2D, 2D, 2P, 2S;$$

2) для неэквивалентных электронов (с разными  $n$ , но одинаковыми  $l$ )

$$s^1 \text{ и } s^1 - 1S, 3S$$

$$s^1 \text{ и } p^1 - 1P, 3P$$

$$s^1 \text{ и } d^1 - 1D, 3D$$

$$p^1 \text{ и } p^1 - 3D, 1D, 3P, 1P, 3S, 1S$$

$$p^1 \text{ и } d^1 - 3F, 1F, 3D, 1D, 3P, 1P$$

$$d^1 \text{ и } d^1 - 3G, 1G, 3F, 1F, 3D, 1D, 3P, 1P, 3S, 1S$$

$$s^1, s^1 \text{ и } s^1 - 4S, 2S, 2S$$

$$s^1, s^1 \text{ и } p^1 - 4P, 2P, 2P$$

$$s^1, p^1 \text{ и } p^1 - 4D, 2D, 2D, 4P, 2P, 2P, 2P, 4S, 1S, 2S, 2S$$

$$s^1, p^1 \text{ и } d^1 - 4F, 2F, 2F, 4D, 2D, 2D, 4P, 2P, 2P$$

Основное состояние атома следует выбирать по правилам Хунда.

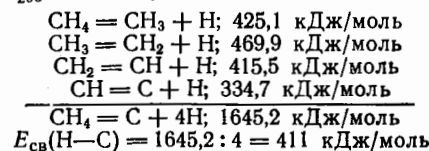
*Первое правило Хунда* — правило максимальной мультиплетности: основным состоянием атома будет то, которое имеет наибольшее значение  $S$  (в случае углерода — состояние  $3P$ ).

*Второе правило Хунда*: из двух состояний, имеющих одинаковую мультиплетность, меньшую энергию имеет то, у которого больше значение  $L$ . Так, состояние  $1D$  ниже по энергии, чем  $1S$ .

*Третье правило Хунда*: для подуровней, которые заполнены менее чем половиной, состояния с более низкими значениями  $L$  будут иметь меньшую энергию, а для подуровней, заполненных более чем половиной, состояния с более высокими значениями  $L$  будут иметь меньшую энергию. Таким образом, для углерода основное состояние — это  $3P_0$ .

### Приложение 3. Энергия и длина химических связей [1—10]

Энергия химической связи  $E_{св}$  в двухатомных молекулах А—В отвечает стандартной энтальпии  $\Delta H_{298}^\circ$  реакций атомизации таких молекул. Для многоатомных молекул значение  $E_{св}$  — это средняя величина из стандартных энтальпий последовательных реакций диссоциации частиц на атом и более простой нейтральный фрагмент. Например, энергия связи Н—С получена усреднением значений  $\Delta H_{298}^\circ$  для следующих реакций:



Представлены также энергии разрыва связей в молекулах, которые диссоциируют на два нейтральных многоатомных фрагмента, например:



Если точность приведенных значений  $E_{св}$  не указана, то она соответствует  $\pm 1$  кДж/моль; точность значений длины химических связей составляет  $\pm 2$  пм.

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм
Водородные соединения					
H—H	432,00±0,04	74,2	H—CN	531±21	106,6
H—F	565±4	91,8	H—Si	318	148
H—Cl	428,02±0,42	127,4	H—Ge	—	153
H—Br	362,3±0,4	140,8	H—Sn	—	170
H—I	294,6±0,4	160,8	H—B	389 ?	119
H—O	458,8±1,4	96	H—Cu	276±8	—
H—S	363±5	134	H—Ag	230±13	—
H—Se	276 ?	146	H—Au	285±13	—
H—Te	238 ?	170	H—Li	≈243	159,5
H—N	386±8	101	H—Na	197	188,7
H—P	≈322	144	H—K	180	224,4
H—As	≈247	152	H—Rb	163	236,7
H—C	411±7	109	H—Cs	176	249,4
Соединения элементов I A группы					
Li—Li	105	267,2	K—Br	378,7±8	282,1
Li—F	573±21	154,7	K—I	326±13	304,8
Li—Cl	464±13	202	Rb—Rb	45,2	—
Li—Br	418±21	217,0	Rb—F	490±21	226,6
Li—I	347±13	239,2	Rb—Cl	444±21	278,7
Na—Na	72,4	307,8	Rb—Br	385±25	294,5
Na—F	477,0	184	Rb—I	331±13	317,7
Na—Cl	407,9	236,1	Cs—Cs	43,5	—
Na—Br	362,8	250,2	Cs—F	502±42	234,5
Na—I	304,2	271,2	Cs—Cl	435±21	290,6
K—K	49,4	392,3	Cs—Br	416,3±13	307,2
K—F	490±21	213	Cs—I	335±21	331,5
K—Cl	423±8	266,7			
Соединения элементов II A группы					
Be—Be	208	—	Ca=O	460±84	182,2
Be—F	632±53	140	Ca=S	310±21	—
Be—Cl	461±63	175	Sr—Sr	84	—
Be—Br	724	191	Sr—F	553±42	220
Be—I	289	210	Sr—Cl	≈469	267
Be=O	444±21	133,1	Sr—Br	405	282
Mg—Mg	129	—	Sr—I	≈335	303
Mg—F	513±42	177	Sr=O	347 ?	192,1
Mg—Cl	406	218	Sr=S	222 ?	—
Mg—Br	≈339	234	Ba—F	578±42	232
Mg—I	264	254	Ba—Cl	475±21	282
Mg=O	377±42	174,9	Ba—Br	427	299
Ca—Ca	105	—	Ba—I	≈360	320
Ca—F	550±42	210	Ba=O	561±42	194,0
Ca—Cl	429±42	251	Ba—OH	467±63	—
Ca—Br	402	267	Ba=S	396,2±18,8	—
Ca—I	≈326	288			

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм
Соединения элементов III A группы					
B—B	293±21	—	Ga—I	237,2	244
B—F	613,1±53	—	In—In	100±13	—
B—Cl	456	175	In—F(InF <sub>3</sub> )	≈444	—
B—Br	377	—	In—F(InF)	523±8	—
B—OR	536	—	In—Cl(InCl <sub>3</sub> )	328,0	—
B≡N(B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	445,6	—	In—Cl(InCl)	435,8	240,1
B—C	372	—	In—Br(InBr <sub>3</sub> )	279,1	—
Al—F	583,0±31	—	In—Br(InBr)	406±21	254,3
Al—Cl	420,7±10	—	In—I(InI <sub>3</sub> )	225,1	—
Al—C	255	—	In—I(InI)	—	275,4
Ga—Ga	113±17	—	Tl—F(TlF)	439±21	—
Ga—F	≈469	188	Tl—Cl(TlCl)	364±8	248,5
Ga—Cl	354,0	—	Tl—Br(TlBr)	326±21	—
Ga—Br	301,7	—	Tl—I(TlI)	280±21	281,4
Соединения элементов IV A группы					
C—C	345,6	154	Ge—Ge	188	241
C=C(C <sub>2</sub> )	602±21	134	Ge=Ge	272±21	—
C≡C	835,1	120	Ge—F(GeF <sub>4</sub> )	≈452	168
C—F	485	135	Ge—F(GeF <sub>2</sub> )	481	—
C—Cl	327,2	177	Ge—Cl(GeCl <sub>4</sub> )	348,9	210
C—Br	285	194	Ge—Cl(GeCl <sub>2</sub> )	≈385	—
C—I	213	214	Ge—Br(GeBr <sub>4</sub> )	276,1	230
C—O	357,7	143	Ge—Br(GeBr <sub>2</sub> )	325,5	—
C=O	798,9±0,4	120	Ge—I(GeI <sub>4</sub> )	211,7	—
C≡O	1071,9±0,4	112,8	Ge—I(GeI <sub>2</sub> )	264,0	—
C—S	272	182	Sn—Sn	146,4	—
C=S	573±21	160	Sn—F(SnF <sub>4</sub> )	≈414	—
C—N	304,6	147	Sn—F(SnF <sub>2</sub> )	≈481	—
C=N	615	—	Sn—Cl(SnCl <sub>4</sub> )	323,0	233
C≡N	887	116	Sn—Cl(SnCl <sub>2</sub> )	385,8	242
C—P	264	184	Sn—Br(SnBr <sub>4</sub> )	272,8	246
C—Si(SiC)	318	185	Sn—Br(SnBr <sub>2</sub> )	329,3	255
C—Ge(GeEt <sub>4</sub> )	213 ?	194	Sn—I(SnI <sub>4</sub> )	≈205	269
C—Sn(SnEt <sub>4</sub> )	226	216	Sn—I(SnI <sub>2</sub> )	261,5	273
C—Pb(PbEt <sub>4</sub> )	130	230	Pb—F(PbF <sub>4</sub> )	≈331	—
Si—Si	222	235,2	Pb—F(PbF <sub>2</sub> )	394,1	—
Si—F	565	157	Pb—Cl(PbCl <sub>4</sub> )	≈243	—
Si—Cl	381	202	Pb—Cl(PbCl <sub>2</sub> )	303,8	242
Si—Br	310	216	Pb—Br(PbBr <sub>4</sub> )	≈201	—
Si—I	234	244	Pb—Br(PbBr <sub>2</sub> )	260,2	—
Si—O	452	166	Pb—I(PbI <sub>4</sub> )	≈142	—
Si—S	293 ?	≈200	Pb—I(PbI <sub>2</sub> )	205,0	279

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм
Соединения элементов VA группы					
N—N(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	≈ 167	—	As—F(AsF <sub>3</sub> )	484,1	171,2
H <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	247 ± 13	145	As—Cl(AsCl <sub>3</sub> )	321,7	216,1
N=N	418	125	As—Br(AsBr <sub>3</sub> )	458,2	233
N≡N	941,69 ± 0,04	109,8	As—I(AsI <sub>3</sub> )	200,0	254
N—F	283 ± 24	136	As—O	301	178
N—Cl	313	175	As=O	≈ 389	—
N—O	201	140	Sb—Sb(Sb <sub>4</sub> )	121 ?	—
N=O	607	121	Sb≡Sb	295,4 ± 6,3	—
N≡N	678	115	Sb—F(SbF <sub>5</sub> )	≈ 402	—
P—P(P <sub>4</sub> )	201	221	Sb—F(SbF <sub>3</sub> )	≈ 440	—
Cl <sub>2</sub> P—PCl <sub>2</sub>	239	—	Sb—Cl(SbCl <sub>5</sub> )	248,5	—
P≡P	481 ± 8	189,3	Sb—Cl(SbCl <sub>3</sub> )	314,6	232
P—F(PF <sub>3</sub> )	490	154	Sb—Br(SbBr <sub>5</sub> )	184	—
P—Cl(PCl <sub>3</sub> )	326	203	Sb—Br(SbBr <sub>3</sub> )	259,8	251
P—Br(PBr <sub>3</sub> )	264	—	Sb—I(SbI <sub>3</sub> )	195,0	—
P—I(PI <sub>3</sub> )	184	—	Bi≡Bi	192 ± 4	—
P—O	335 ?	163	Bi—F(BiF <sub>5</sub> )	≈ 297	—
P=O	≈ 544	≈ 150	Bi—F(BiF <sub>3</sub> )	≈ 393	—
P=S	≈ 335	186	Bi—Cl(BiCl <sub>3</sub> )	274,5	248
As—As(As <sub>4</sub> )	146	243	Bi—Br(BiBr <sub>3</sub> )	232,2	263
As≡As	380 ± 21	—	Bi—I(BiI <sub>3</sub> )	168,2	—
As—F(AsF <sub>5</sub> )	≈ 406	—			

## Соединения элементов VIA группы

O—O(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	≈ 142	—	Se—Cl(SeCl <sub>2</sub> )	≈ 243	—
HO—OH	207,1 ± 2,1	148	Se—Br(SeBr <sub>4</sub> )	≈ 151	—
O=O	493,59 ± 0,4	120,7	Se—Br(SeBr <sub>2</sub> )	≈ 201	—
O—F	189,5	142	Se—I(SeI <sub>2</sub> )	≈ 151	—
S—S(S <sub>8</sub> )	226	205	Te—Te	126	—
S—S(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )	268 ± 21	205	Te=Te	218 ± 8	—
S=S	424,7 ± 6,3	188,7	Te—F(TeF <sub>6</sub> )	329,7	—
S—F	284	156	Te—F(TeF <sub>4</sub> )	≈ 335	—
S—Cl(S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	255	207	Te—F(TeF <sub>2</sub> )	≈ 393	—
S—Br(S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> )	217 ?	227	Te—Cl(TeCl <sub>4</sub> )	310,9	233
S=S(S <sub>2</sub> O)	517,1 ± 8	149,3	Te—Cl(TeCl <sub>2</sub> )	≈ 284	—
S≡O(SO <sub>2</sub> )	532,2 ± 8	143,2	Te—Br(TeBr <sub>4</sub> )	≈ 176	268
S≡S(SO <sub>3</sub> )	468,8 ± 8	143	Te—Br(TeBr <sub>2</sub> )	≈ 243	251
Se—Se(Se <sub>8</sub> )	172	—	Te—I(TeI <sub>4</sub> )	≈ 121	—
Se=Se	272	215,2	Te—I(TeI <sub>2</sub> )	≈ 192	—
Se—F(SeF <sub>6</sub> )	284,9	—			
Se—F(SeF <sub>4</sub> )	≈ 310	—			
Se—F(SeF <sub>2</sub> )	≈ 351	—			
Se—Cl(SeCl <sub>4</sub> )	≈ 192	—			

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	$l_{св}$ , пм
Соединения элементов VIIA группы					
I—I	148,95 ± 0,04	266,6	Br—F(BrF)	249,4	175,6
I—F(IF <sub>7</sub> )	231,0	≈ 183	Br—Cl(BrCl)	215,9 ± 0,4	213,8
I—F(IF <sub>5</sub> )	267,8	175,186	Br—O(Br—OH)	201	—
I—F(IF <sub>3</sub> )	≈ 272	—	Cl—Cl	239,7 ± 0,4	198,8
I—F(IF)	277,8 ± 4	191	Cl—F(ClF <sub>5</sub> )	≈ 142	—
I—Cl(ICl)	207,9 ± 0,4	232,1	Cl—F(ClF <sub>3</sub> )	172,4	169,8
I—Br(IBr)	175,3 ± 0,4	—	Cl—F(ClF)	248,9 ± 2,1	162,8
I—O(I—OH)	201	—	Cl—O(Cl—OH)	218	—
Br—Br	190,16 ± 0,04	228,4	F—F	154,8 ± 4	141,8
Br—F(BrF <sub>5</sub> )	187,0	—	At—At	115,9	—
Br—F(BrF <sub>3</sub> )	201,2	172,184			
Соединения элементов VIIIA группы					
Xe—F(XeF <sub>6</sub> )	126,2	190	Xe—O(XeO <sub>3</sub> )	84	175
Xe—F(XeF <sub>4</sub> )	130,4	195	Kr—F(KrF <sub>2</sub> )	50	190
Xe—F(XeF <sub>2</sub> )	130,8	200			

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль
-------	---------------------	-------	---------------------

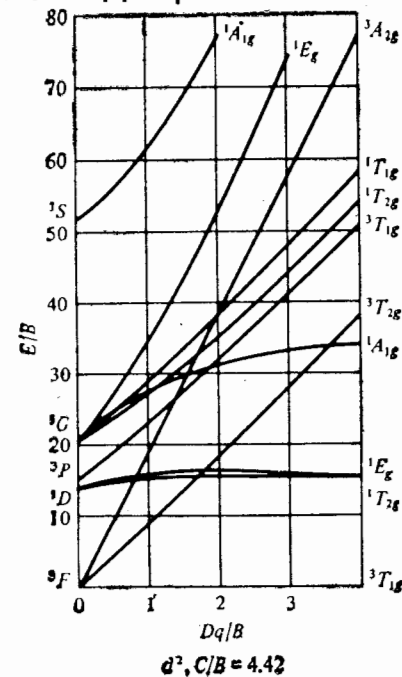
## Соединения переходных элементов

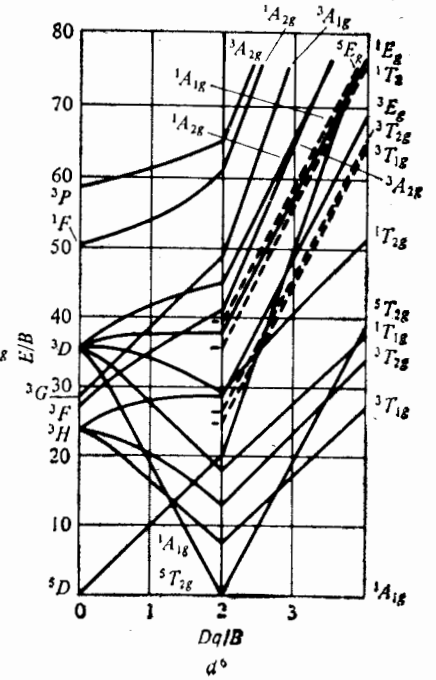
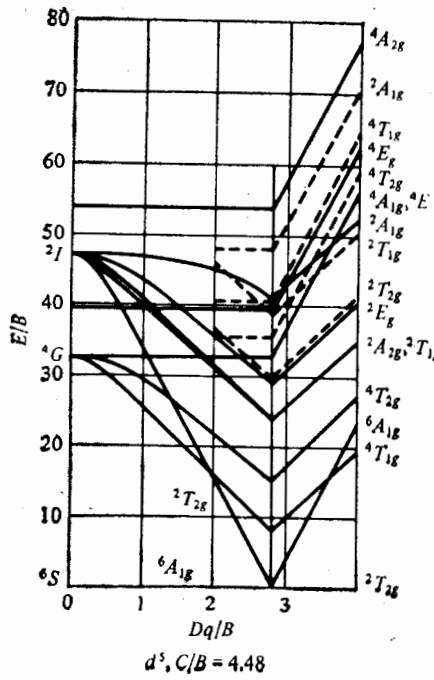
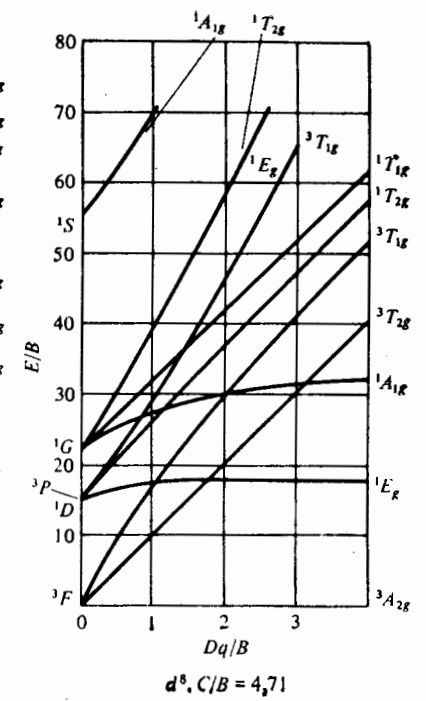
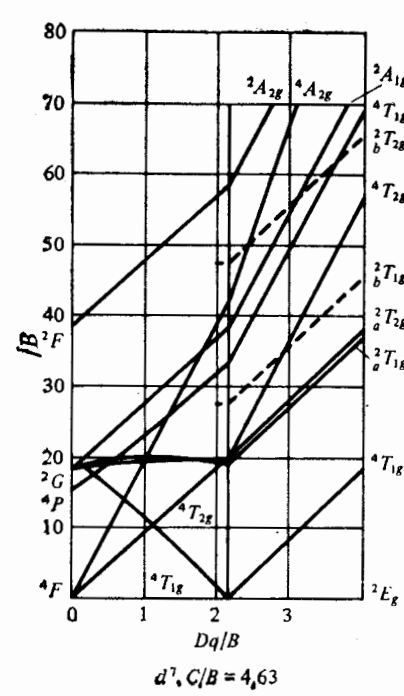
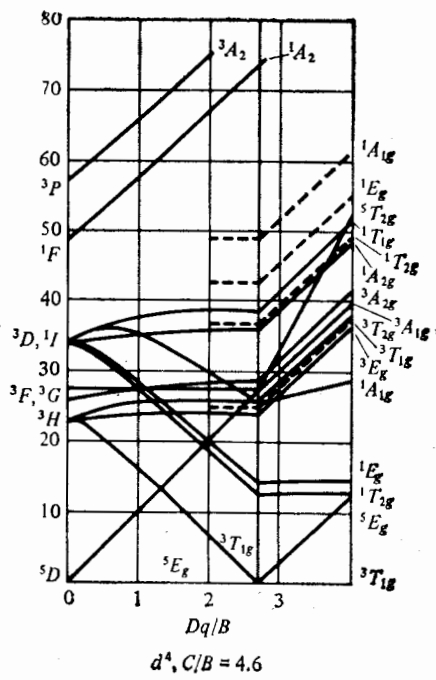
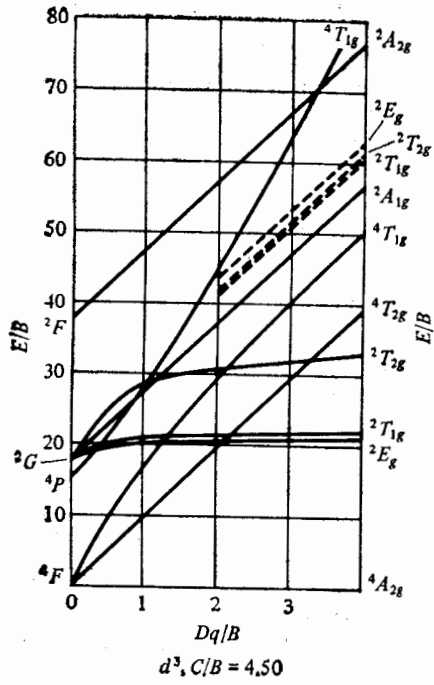
Sc—Sc	108,4 ± 21	Pr—Br	≈ 418
Sc—F	≈ 594	Pr—I	338,5
Sc—Cl	460,6	Nd—F	≈ 611
Sc—Br	391,2	Nd—Cl	470,7
Sc—I	≈ 322	Nd—Br	≈ 406
Y—Y	156,1 ± 21	Nd—I	323,8
Y—F	≈ 628	Pm—F	≈ 590
Y—Cl	≈ 494	Pm—Cl	≈ 452
Y—Br	≈ 431	Pm—Br	≈ 385
Y—I	362,8	Pm—I	≈ 305
La—La	241,0 ± 21	Sm—F	≈ 565
La—F(LaF <sub>3</sub> )	≈ 657	Sm—Cl	≈ 427
La—Cl(LaCl <sub>3</sub> )	513,0	Sm—Br	≈ 360
La—Br(LaBr <sub>3</sub> )	≈ 439	Sm—I	≈ 285
La—I(LaI <sub>3</sub> )	363,6	Eu—F	≈ 552
Ce—F	≈ 644	Eu—Cl	≈ 414
Ce—Cl	499,6	Eu—Br	≈ 347
Ce—Br	≈ 431	Eu—I	≈ 272
Ce—I	≈ 356	Gd—F	≈ 619
Pr—F	≈ 623	Gd—Cl	≈ 485
Pr—Cl	482,4	Gd—Br	≈ 418

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль
Gd—I	≈ 343	Np—I(NpI <sub>3</sub> )	≈ 326
Tb—F	≈ 615	Pu—F(PuF <sub>6</sub> )	≈ 427
Tb—Cl	≈ 477	Pu—F(PuF <sub>5</sub> )	≈ 485
Tb—Br	≈ 410	Pu—F(PuF <sub>4</sub> )	≈ 536
Tb—I	≈ 339	Pu—F(PuF <sub>3</sub> )	562,7
Dy—F	≈ 577	Pu—Cl(PuCl <sub>3</sub> )	42,2
Dy—Cl	≈ 444	Pu—Br(PuBr <sub>3</sub> )	387,7
Dy—Br	≈ 377	Pu—I(PuI <sub>3</sub> )	≈ 310
Dy—I	≈ 305	Am—F(AmF <sub>4</sub> )	≈ 519
Ho—F	≈ 577	Am—F(AmF <sub>3</sub> )	≈ 572
Ho—Cl	≈ 444	Am—Cl(AmCl <sub>3</sub> )	≈ 452
Ho—Br	≈ 381	Am—Br(AmBr <sub>3</sub> )	≈ 389
Ho—I	≈ 305	Am—I(AmI <sub>3</sub> )	≈ 318
Er—F	≈ 582	Ti—F(TiF <sub>4</sub> )	584,5
Er—Cl	≈ 448	Ti—Cl(TiCl <sub>4</sub> )	429,3
Er—Br	≈ 381		$l_{св} = 218$ пм
Er—I	≈ 310	Ti—Cl(TiCl <sub>3</sub> )	460,2
Tm—F	≈ 548	Ti—Cl(TiCl <sub>2</sub> )	504,6
Tm—Cl	≈ 418	Ti—Br(TiBr <sub>4</sub> )	366,9
Tm—Br	≈ 351		$l_{св} = 231$ пм
Tm—I	≈ 251	Ti—I(TiI <sub>4</sub> )	296,2
Yb—F	≈ 519	Zr—F	646,8
Yb—Cl	≈ 385	Zr—Cl	489,5
Yb—Br	≈ 322		$l_{св} = 232$ пм
Yb—I	≈ 251	Zr—Br	423,8
Lu—F	≈ 607	Zr—I	345,6
Lu—Cl	≈ 477	Hf—F	≈ 649,4
Lu—Br	≈ 410	Hf—Cl	494,9
Lu—I	≈ 343	Hf—Br	≈ 431
Th—F(ThF <sub>4</sub> )	641,0	Hf—I	≈ 360
U—F(UF <sub>6</sub> )	522,2	Mn—F(MnF <sub>2</sub> )	457,7
U—F(UF <sub>5</sub> )	564,8	Mn—Cl(MnCl <sub>2</sub> )	392,5
U—F(UF <sub>4</sub> )	598,0	Mn—Br(MnBr <sub>2</sub> )	332,2
U—F(UF <sub>3</sub> )	≈ 619	Mn—I(MnI <sub>2</sub> )	267,8
U—Cl(UCl <sub>3</sub> )	495,4	Fe—Fe	156±25
U—Br(UBr <sub>3</sub> )	424,3	Fe—F(FeF <sub>3</sub> )	≈ 456
U—I(UI <sub>3</sub> )	≈ 343	Fe—F(FeF <sub>2</sub> )	481
Np—F(NpF <sub>6</sub> )	≈ 477	Fe—Cl(FeCl <sub>3</sub> )	341,4
Np—F(NpF <sub>5</sub> )	≈ 519	Fe—Cl(FeCl <sub>2</sub> )	400,0
Np—F(NpF <sub>4</sub> )	≈ 561	Fe—Br(FeBr <sub>3</sub> )	291,2
Np—F(NpF <sub>3</sub> )	≈ 586	Fe—Br(FeBr <sub>2</sub> )	339,7
Np—Cl(NpCl <sub>3</sub> )	≈ 460	Fe—I(FeI <sub>3</sub> )	233,5
Np—Br(NpBr <sub>3</sub> )	≈ 397	Fe—I(FeI <sub>2</sub> )	279,1

Связь	$E_{св}$ , кДж/моль	Связь	$E_{св}$ , кДж/моль
Ni—Ni	228,0±2,1	Au—F	≈ 305
Ni—F(NiF <sub>2</sub> )	462,3	Au—Cl	289±63
Ni—Cl(NiCl <sub>2</sub> )	370,7	Au—Br	≈ 251
Ni—Br(NiBr <sub>2</sub> )	312,5	Au—I	≈ 230
Ni—I(NiI <sub>2</sub> )	254,8	Zn—F	400,0
Cu—Cu	190,4±13		$l_{св} = 181$ пм
Cu—F(CuF <sub>2</sub> )	365±38	Zn—Cl	319,7
Cu—F(CuF)	≈ 418	Zn—Br	268,6
Cu—Cl(CuCl <sub>2</sub> )	293,7	Zn—I	207,5
Cu—Cl(CuCl)	360,7	Cd—F	326
Cu—Br(CuBr <sub>2</sub> )	≈ 259	Cd—Cl	280,7
Cu—Br(CuBr)	330,1	Cd—Br	242,7
Cu—I(CuI <sub>2</sub> )	± 192	Cd—I	190,8
Cu—I(CuI)	± 142	Hg—F	≈ 268
Ag—F(AgF <sub>2</sub> )	≈ 268	Hg—Cl	224,7
Ag—F(AgF)	348,9		$l_{св} = 229$ пм
Ag—Cl	314±21	Hg—Br	184,9
	$l_{св} = 225$ пм		$l_{св} = 241$ пм
Ag—Br	289±42	Hg—I	145,6
Ag—I	256,9		$l_{св} = 259$ пм
	$l_{св} = 255,4$ пм		

## Приложение 4. Диаграммы Танабе — Сугано [11]





### Приложение 5. Энергия кислотно-основного взаимодействия [12—16]

Энергия (энтальпия) взаимодействия кислоты А и основания В с образованием аддукта А·В оценивается выражениями, включающими параметры  $C_A, E_A, c_A, e_A, t_A$  для кислот и  $C_B, E_B, c_B, e_B, t_B$  для оснований [16, 17]:  
 $-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$  или  $-\Delta H = e_A e_B + c_A c_B + t_A t_B$



Кислота	$C_A$	$E_A$	$c_A$	$e_A$	$t_A$
Катионы					
H <sup>+</sup> (протон)	—	—	8,554	8,654	15,040
Li <sup>+</sup>	—	—	0,968	23,066	1,715
Na <sup>+</sup>	—	—	0,546	21,798	1,030
K <sup>+</sup>	—	—	0,148	21,378	0,300
Rb <sup>+</sup>	—	—	0,073	21,951	0,116
Cs <sup>+</sup>	—	—	0,010	21,534	0,012
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	—	3,592	20,326	6,627
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	—	—	1,546	26,500	3,106
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	—	—	0,744	28,080	1,697
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	—	—	0,010	31,931	0,442
Sr <sup>2+</sup>	—	—	1,023	22,494	1,742
Cu <sup>+</sup>	—	—	1,653	23,621	3,096
NO <sup>+</sup>	—	—	0,103	22,683	2,867
Bi <sup>+</sup>	—	—	0,700	25,846	1,513
Pb <sup>2+</sup>	—	—	0,836	24,133	1,659
Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	—	—	2,285	1,977	3,890
Молекулы					
Гексафторизопропиловый спирт	0,623	5,93	0,426	5,214	0,475
Перфтор-трет-бутиловый спирт	0,816	5,82	—	—	—
Трифторэтанол	0,451	3,88	—	—	—
трет-Бутиловый спирт	0,300	2,04	0,408	3,747	0,010
Фенол	0,442	4,33	0,274	4,561	0,315
мета-Триформетилфенол	0,300	2,04	0,408	3,747	0,010
(Фторметил) фенол	0,506	4,42	0,291	4,426	0,347
пара-Хлорфенол	0,478	4,34	—	—	—
пара-Фторфенол	0,446	4,17	—	—	—
пара-Метилфенол	0,404	4,18	—	—	—
пара-(трет-Бутил) фенол	0,387	4,06	—	—	—
Тиофенол	0,198	0,987	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	0,372	1,649	0,196
Хлороформ	0,159	3,02	0,010	2,247	0,267
1-Гидроперфторгептан	0,226	2,45	—	—	—
Тиоцианат водорода	0,227	5,30	—	—	—
Цианат-N водорода	0,258	3,22	—	—	—
Пиррол	0,295	2,54	—	—	—
Метилкобалоксим	1,53	9,14	—	—	—
Бис(гексафторацетилацетона-то) медь	1,32	3,46	1,672	3,186	0,235
Тетрафенилпорфирицинк	0,624	5,15	0,442	5,543	0,371
Бис(гексаметилдисулиламино) цинк	1,07	5,16	—	—	—
Бис(гексаметилдисулиламино) кадмий	1,07	5,16	—	—	—
Хлорбис(циклооктадиен-1,5) родий	1,25	4,93	1,394	2,321	0,457
BF <sub>3</sub>	1,62	9,88	1,668	2,000	0,914
B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,70	6,14	1,601	8,590	0,292
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,43	16,9	0,685	16,28	1,255
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2,04	12,5	—	—	—
Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,881	13,3	—	—	—
Ga(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,593	12,6	—	—	—

Продолжение					
Кислота	$C_A$	$E_A$	$C_A$	$e_A$	$t_A$
In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,654	15,3	—	—	—
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	0,0296	5,76	0,300	6,668	0,307
SbCl <sub>5</sub>	5,13	7,38	—	—	—
SO <sub>2</sub>	0,808	0,920	0,721	3,777	0,010
I <sub>2</sub>	1,000	1,000	1,200	0,231	0,122
ICl	0,830	5,10	—	—	—
IBr	1,56	2,41	—	—	—
Основание	$C_B$	$E_B$	$c_B$	$e_B$	$t_B$
Анионы					
H <sup>-</sup>	—	—	-267,005	5,334	175,207
F <sup>-</sup>	—	—	34,768	6,154	1,108
Cl <sup>-</sup>	—	—	2,730	5,111	17,508
Br <sup>-</sup>	—	—	4,863	4,897	4,863
I <sup>-</sup>	—	—	-2,502	4,517	19,608
OH <sup>-</sup>	—	—	34,817	6,599	2,394
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	-8,763	7,564	28,476
CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	39,827	6,756	-1,298
CN <sup>-</sup>	—	—	2,585	5,420	18,949
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	—	-59,777	6,715	56,684
NO <sup>-</sup>	—	—	-65,781	5,197	57,159
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	—	3,396	5,896	18,200
Молекулы					
NH <sub>3</sub>	3,46	1,36	2,713	0,694	11,587
Метиламин	5,88	1,30	4,655	0,786	11,281
Диметиламин	8,73	1,09	6,934	0,755	10,574
Триметиламин	11,54	0,808	9,272	0,745	9,003
Этиламин	6,02	1,37	4,866	0,824	11,017
Диэтиламин	8,83	0,866	6,898	0,579	10,551
Триэтиламин	11,04	0,991	8,830	0,781	9,786
Пиперидин	—	—	7,223	0,770	10,277
Хинолин	—	—	10,546	0,735	8,786
N-Метилимидазол	—	—	6,854	0,672	10,704
Пиридин	6,40	1,17	5,112	0,629	11,486
HCN	—	—	0,173	0,727	11,653
Ацетонитрил	1,34	0,886	0,352	0,153	12,230
Хлорацетонитрил	0,530	0,940	0,013	0,085	11,969
Триметилфосфин	—	—	3,398	0,870	12,490
2,6,7-Триокса-1-фосфа-4-этил-бициклооктан	—	—	7,085	0,026	9,78
Диметилцианамид	1,81	1,10	—	—	—
Диметилформаид	2,48	1,23	1,665	0,405	12,698
Диметилацетаид	2,58	1,32	2,011	0,485	12,803
Метилацетат	1,61	0,903	0,787	0,155	12,384
Этилацетат	1,74	0,975	0,892	0,133	12,612
Формальдегид	—	—	1,505	0,228	10,285
Ацетон	2,33	0,987	1,463	0,252	12,029

Основание	$c_B$	$E_B$	$c_B$	$e_B$	$t_B$
H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	—	—	10,582	0,259	4,417
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	—	—	19,203	0,649	0,100
Метанол	—	—	2,197	0,061	10,684
Диметиловый эфир	—	—	2,170	0,330	10,978
Диэтиловый эфир	3,25	0,963	2,289	0,400	11,587
Ди(изопропиловый) эфир	3,19	1,11	2,289	0,400	11,966
Дибутыловый эфир	3,30	1,06	—	—	—
<i>пара</i> -Диоксан	2,38	1,09	1,636	0,317	11,645
Тетрагидрофуран	4,27	0,978	3,216	0,359	11,160
Тетрагидропиран	3,91	0,949	2,820	0,389	11,132
Триэтилфосфат	—	—	1,198	0,475	13,479
Диметилсульфоксид	2,85	1,34	2,329	0,584	11,969
Тетраметилсульфоксид	3,16	1,38	—	—	—
Диметилсульфид	7,46	0,343	5,448	0,024	9,986
Диэтилсульфид	7,40	0,339	5,448	0,010	10,210
Тиациклобутан	6,84	0,343	—	—	—
Тиациклопентан	7,90	0,341	—	—	—
Тиациклогексан	7,40	0,375	—	—	—

**Приложение 6. Стандартные электродные  
(восстановительные) потенциалы в водном растворе  
при 25 °C [18—23]**

Полуреакция восстановления	$E^\circ, В$
Кислотная среда	
$3N_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HN_3 (г.)$	-3,40
$3N_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HN_3 (р.)$	-3,09
$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
$K^+ + e^- = K$	-2,925
$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,925
$Cs^+ + e^- = Cs$	-2,923
$Ra^{2+} + 2e^- = Ra$	-2,916
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,906
$Sr^{2+} + 2e^- = Sr$	-2,888
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$Ac^{3+} + 3e^- = Ac$	-2,6
$La^{3+} + 3e^- = La$	-2,522
$Ce^{3+} + 3e^- = Ce$	-2,483
$Pr^{3+} + 3e^- = Pr$	-2,462
$Nd^{3+} + 3e^- = Nd$	-2,431
$Pm^{3+} + 3e^- = Pm$	-2,423

<sup>a</sup> Для ковалентного связывания с H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> и др.

<sup>b</sup> Для электростатического связывания с Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и др.

Полуреакция восстановления	$E^\circ, В$
$Sm^{3+} + 3e^- = Sm$	-2,414
$Eu^{3+} + 3e^- = Eu$	-2,407
$Gd^{3+} + 3e^- = Gd$	-2,397
$Tb^{3+} + 3e^- = Tb$	-2,391
$Y^{3+} + 3e^- = Y$	-2,372
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
$Dy^{3+} + 3e^- = Dy$	-2,353
$Am^{3+} + 3e^- = Am$	-2,320
$Ho^{3+} + 3e^- = Ho$	-2,319
$Er^{3+} + 3e^- = Er$	-2,296
$Tm^{3+} + 3e^- = Tm$	-2,278
$Yb^{3+} + 3e^- = Yb$	-2,267
$Lu^{3+} + 3e^- = Lu$	-2,255
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,25
$H^+ + e^- = H (г.)$	-2,1065
$Sc^{3+} + 3e^- = Sc$	-2,077
$[AlF_6]^{3-} + 3e^- = Al + 6F^-$	-2,069
$Pu^{3+} + 3e^- = Pu$	-2,031
$Th^{4+} + 4e^- = Th$	-1,899
$Np^{3+} + 3e^- = Np$	-1,856
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	-1,847
$U^{3+} + 3e^- = U$	-1,789
$Hf^{4+} + 4e^- = Hf$	-1,70
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,628
$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,529
$[SiF_6]^{2-} + 4e^- = Si + 6F^-$	-1,24
$Yb^{3+} + e^- = Yb^{2+}$	-1,21
$[TiF_6]^{2-} + 4e^- = Ti + 6F^-$	-1,191
$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,186
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180
$Sm^{3+} + e^- = Sm^{2+}$	-1,15
$Nb^{3+} + 3e^- = Nb$	-1,099
$PaO_2^+ + 4H^+ + 5e^- = Pa + 2H_2O$	-1,0
$Po + 2H^+ + 2e^- = H_2Po$	> -1,00
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- = Ti + H_2O$	-0,882
$B(OH)_3 (р.) + 3H^+ + 3e^- = B + 3H_2O$	-0,8698
$B(OH)_3 (г.) + 3H^+ + 3e^- = B + 3H_2O$	-0,869
$SiO_2 (кварц) + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$	-0,857
$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- = 2Ta + 5H_2O$	-0,812
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,7628
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn(Hg)$	-0,7627
$TlI + e^- = Tl + I^-$	-0,752
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Te} (\text{p.})$	-0,739
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Te} (\text{r.})$	-0,718
$\text{TlBr} + \text{e}^- = \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,658
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,644
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- = \text{U}^{3+}$	-0,607
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AsH}_3 (\text{r.})$	-0,607
$\text{TlCl} + \text{e}^- = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,5568
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ga}$	-0,529
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{SbH}_3 (\text{r.})$	-0,510
$\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{P} (\text{белый}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,508
$\text{H}_2(\text{PHO}_3) (\text{p.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) (\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,499
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,4402
$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- = \text{Eu}^{2+}$	-0,429
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,4029
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se} (\text{p.})$	-0,399
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,369
$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}(\text{Hg})$	-0,3516
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3505
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}$	-0,343
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$	-0,3363
$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,330
$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S} (\text{p.})$	-0,327
$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S} (\text{r.})$	-0,297
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,284
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{p.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{PHO}_3) (\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- = \text{V}^{2+}$	-0,256
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,254
$[\text{SnF}_6]^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,20
$\text{CO}_2 (\text{r.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH} (\text{p.})$	-0,199
$\text{CuI} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,1852
$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1518
$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,15
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn} (\text{белое})$	-0,136
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HO}_2$	-0,13
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{WO}_3 (\text{r.}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,090
$2(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,082
$\text{P} (\text{белый}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{PH}_3 (\text{r.})$	-0,063
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,0405
$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,038
$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- = \text{D}_2$	-0,0034
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- (\text{н. в. э.}) = \text{H}_2$	$\pm 0,0000$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 (\text{насыщ. р.})$	+0,0004
$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,017
$\text{CuBr} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	+0,033
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{UO}_2^+$	+0,05
$\text{HCOOH} (\text{p.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCHO} (\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,056
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0713
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,099
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{SiH}_4 (\text{r.})$	+0,102
$\text{C} (\text{графит}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_4 (\text{r.})$	+0,1316
$\text{CuCl} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0,1397
$\text{S} (\text{ромб.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} (\text{p.})$	+0,142
$\text{Np}^{4+} + \text{e}^- = \text{Np}^{3+}$	+0,147
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,152
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0,160
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{At}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{At}^-$	+0,2
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2222
$[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	+0,223
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,23
$\text{HAsO}_2 (\text{p.}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,2476
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,2513
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2676
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,320
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,330
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{AgIO}_3 + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	+0,354
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,3572
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,359
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,362
$\text{C}_2\text{N}_2 (\text{r.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HCN}$	+0,373
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	+0,387
$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Tc}$	+0,4

Полуреакция восстановления	E°, В
$2(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{SO}_3\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,400
$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3\text{e}^- = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0,431
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,450
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,464
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{т.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sb}_2\text{O}_4(\text{т.}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,479
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	+0,486
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,510
$4(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,51
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$	+0,52
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,521
$\text{TeO}_2(\text{т.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,529
$\text{I}_2(\text{т.}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,5355
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$	+0,538
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	+0,546
$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,559
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{п.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
$\text{AgNO}_2 + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	+0,57
$[\text{PtBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0,581
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{т.}) + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,581
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{п.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,588
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Tc}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,6
$[\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	+0,60
$[\text{RuCl}_6]^{2-} + 3\text{e}^- = \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	+0,601
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,6151
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,62
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	+0,640
$\text{AgCH}_3\text{COO} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	+0,643
$\text{Po}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Po}$	+0,65
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,654
$[\text{Au}(\text{NCS})_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{NCS}^-$	+0,655
$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- = [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,68
$\text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{п.})$	+0,6824
$\text{HN}_3(\text{п.}) = 11\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{NH}_4^+$	+0,695
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{хинон}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,6994
$2\text{HAtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{At}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,7
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,7
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{п.}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{OH}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,71
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	+0,712
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,73
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4(\text{г.})$	+0,731

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{п.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se}(\text{серый}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,740
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,75
$(\text{NCS})_2 + 2\text{e}^- = 2\text{NCS}^-$	+0,77
$[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3\text{e}^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	+0,77
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,7991
$\text{PoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Po}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Rh}$	+0,80
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,803
$\text{OsO}_4(\text{желтый}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,85
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$[\text{AuBr}_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,87 (60°C)
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{PuO}_2^+$	+0,93
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$[\text{AuBr}_2]^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,956
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- = \text{Pu}^{3+}$	+0,97
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,98
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	+0,987
$[\text{IrBr}_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{IrBr}_6]^{4-}$	+0,99
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,00
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + \text{e}^- = [\text{IrCl}_6]^{3-}$	+1,017
$\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{т.}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,03
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,04
$2[\text{I}(\text{Cl})_2]^- + 2\text{e}^- = 4\text{Cl}^- + \text{I}_2$	+1,056
$\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,0652
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HNO}_2$	+1,07
$\text{Br}_2(\text{п.}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	$\approx +1,1$
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,15

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{NpO}_2^{2+} + e^- = \text{NpO}_2^+$	+1,15
$\text{CCl}_4 + 4e^- = \text{C} + 4\text{Cl}^-$	+1,18
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r.})$	+1,185
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,196
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	$\approx +1,2$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	+1,229
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	+1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,230
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,261
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NH}_4^+$	+1,275
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HClO}_2$	+1,275
$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,288
$2\text{HNO}_2(\text{p.}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O}(\text{r.}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,3595
$\text{HAuO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{HAuO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,4
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,42
$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{r.}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{HO}_2(\text{p.}) + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{p.})$	+1,495
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498
$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2(\text{ж.}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{PoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,52 ?
$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,593
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,595
$\text{Bk}^{4+} + e^- = \text{Bk}^{3+}$	+1,6
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{AmO}_2^{2+} + e^- = \text{AmO}_2^+$	+1,639

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,644
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,645
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,678
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1,691
$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,694
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,721
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,763
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,8
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,808
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	+1,96
$\text{Ag}^{2+} + e^- = \text{Ag}^+$	+1,980
$\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2)^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,15
$\text{Am}^{4+} + e^- = \text{Am}^{3+}$	+2,18
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2,20
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+2,3
$\text{O}(\text{r.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$	+2,422
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
$\text{OH} + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}$	+2,85
$\text{Pr}^{4+} + e^- = \text{Pr}^{3+}$	+2,86
$\text{F}_2(\text{r.}) + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3,0
$\text{F}_2(\text{r.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}(\text{p.})$	+3,06
Щелочная среда	
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,02
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2,99
$\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{H}(\text{r.}) + \text{OH}^-$	-2,9345
$\text{La}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2,90
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Sr} + 2\text{OH}^-$	-2,88
$\text{Ce}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Ce} + 3\text{OH}^-$	-2,87
$\text{Pr}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pr} + 3\text{OH}^-$	-2,85
$\text{Nd}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Nd} + 3\text{OH}^-$	-2,84

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{Pm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pm} + 3\text{OH}^-$	-2,84
$\text{Sm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Sm} + 3\text{OH}^-$	-2,83
$\text{Eu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Eu} + 3\text{OH}^-$	-2,83
$\text{Gd}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Gd} + 3\text{OH}^-$	-2,82
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	-2,81
$\text{Y}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Y} + 3\text{OH}^-$	-2,81
$\text{Tb}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Tb} + 3\text{OH}^-$	-2,79
$\text{Dy}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Dy} + 3\text{OH}^-$	-2,78
$\text{Ho}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Ho} + 3\text{OH}^-$	-2,77
$\text{Er}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Er} + 3\text{OH}^-$	-2,75
$\text{Tm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Tm} + 3\text{OH}^-$	-2,74
$\text{Yb}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Yb} + 3\text{OH}^-$	-2,73
$\text{Lu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Lu} + 3\text{OH}^-$	-2,72
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690
$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2,63
$\text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Be} + 2\text{OH}^-$	-2,613
$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Sc} + 3\text{OH}^-$	-2,61
$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2,50
$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e^- = \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2,48
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pu} + 3\text{OH}^-$	-2,42
$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{U} + 4\text{OH}^-$	-2,39
$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2,36
$\text{AlO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,33
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,30
$\text{U}(\text{OH})_4 + e^- = \text{U}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-2,20
$\text{U}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2,17
$\text{PH}_2\text{O}_2^- + e^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,05
$\text{VO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{V} + 4\text{OH}^-$	-1,79
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,697
$\text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U}(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^-$	-1,618
$\text{PHO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PH}_2\text{O}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,565
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,55
$\text{MnCO}_3(\text{т.}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,50
$\text{MnCO}_3(\text{осажд.}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т.}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,48
$\text{ZnS}(\text{вюрцит}) + 2e^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{осажд.}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,34

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,27
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
$\text{GaO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1,219
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,215
$\text{CdS} + 2e^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
$\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} + 16\text{H}_2\text{O} + 30e^- = 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	-1,154
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,143
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PHO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
$\text{ZnCO}_3 + 2e^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{p.})$	-1,04
$\gamma\text{-NiS} + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,04
$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-1,03
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,028
$\text{In}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1,00
$\text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,970
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + e^- = \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0,963
$\alpha\text{-FeS} + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,95
$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,93
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0,93
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,909
$\text{Tl}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0,90
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,89
$\text{P}(\text{белый}) + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{SnS} + 2e^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,87
$\alpha\text{-NiS} + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,830
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,82806
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,809
$\text{FeCO}_3 + 2e^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
$\text{CdCO}_3 + 2e^- = \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,74
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72



Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2(\alpha\text{-FeS}) + \text{S}^{2-}$	-0,715
$\text{HgS}(\text{черный}) + 2e^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,69
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,68
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,675
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,66
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,66
$\text{CoCO}_3 + 2e^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,64
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3(\text{p.})$	-0,613
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,594
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,584
$\text{PbO}(\text{красный}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0,577
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,571
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^-$	-0,563
$\text{PbO}(\text{OH})^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,540
$\text{PbCO}_3 + 2e^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,509
$\text{PoO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Po} + 6\text{OH}^-$	-0,49
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2e^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{p.})$	-0,476
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0,46
$\text{NiCO}_3 + 2e^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,447
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,429
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,358
$\text{TlOH}(\text{т.}) + e^- = \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0,343
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{CuNCS} + e^- = \text{Cu} + \text{NCS}^-$	-0,27
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{OH}(\text{r.}) + 2\text{OH}^-$	-0,262
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{OH}(\text{p.}) + 2\text{OH}^-$	-0,245
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{осажд.}) + 5\text{OH}^-$	-0,13
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,080
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 2\text{TlOH} + 4\text{OH}^-$	-0,05

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$2\text{AtO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{At}_2 + 4\text{OH}^-$	0,0
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{HO}_2\text{O}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Os} + 9\text{OH}^-$	+0,015
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = 2\text{Rh} + 6\text{OH}^-$	+0,04
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	+0,07
$\text{S}_4\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,08
$\text{HgO}(\text{красный}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	+0,098
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,108
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e^- = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	≈ +0,1
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,11
$\text{MnO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,15
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	+0,15
$\text{CoO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + e^- = \text{PuO}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	+0,234
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO}(\text{красный}) + 2\text{OH}^-$	+0,247
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	+0,295
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,345
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,373
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	≈ +0,4
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	+0,413
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,47
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,485
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0,490
$\text{AtO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{AtO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,5
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2(\text{пирролюзит}) + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{RuO}_4^- + e^- = \text{RuO}_4^{2-}$	+0,6
$(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,607
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	+0,7
$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{FeO}(\text{OH}) + 5\text{OH}^-$	+0,72
$2\text{NH}_2\text{OH} + 2e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$	+0,73
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = (\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,739
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,761
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 3\text{OH}^-$	+0,878
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89

Продолжение

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{HXeO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Xe} + 7\text{OH}^-$	+0,9
$\text{HXeO}_6^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HXeO}_4^- + 4\text{OH}^-$	+0,9
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+1,103
$\text{ClO}_2(\text{г.}) + e^- = \text{ClO}_2^-$	+1,16
$\text{O}_3(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{OH}(\text{г.}) + e^- = \text{OH}^-$	+2,02

Указатель элементов. Для каждого элемента приведены значения стандартных потенциалов его различных окислительно-восстановительных пар в порядке возрастания значений  $E^0$  (щелочная среда обозначена ш.).

<b>Азот</b>	<b>Астат</b>	<b>Водород</b>	-0,56 ш.
-3,40	0,0 ш.	-2,9345 ш.	-0,4402
-3,09	+0,2	-2,25	+0,36
-0,970 ш.	+0,5 ш.	-2,1065	+0,72 ш.
-0,330	+0,7	-0,0034	+0,771
-0,23	+1,4	0,0000	+2,20
+0,01 ш.	<b>Барий</b>	+0,0004	<b>Золото</b>
+0,11 ш.	-2,99 ш.		<b>Вольфрам</b>
+0,373	-2,906		-1,05 ш.
+0,387	-2,81 ш.		-0,090
+0,695	<b>Бериллий</b>	<b>Гадолиний</b>	+1,00
+0,712	-2,63 ш.	-2,82 ш.	+1,45
+0,73 ш.	-2,61 ш.	-2,397	+1,498
+0,77	-1,847	<b>Галлий</b>	+1,691
+0,803	<b>Берклий</b>	-1,219 ш.	<b>Индий</b>
+0,86	+1,6	-0,529	-1,00 ш.
+0,94	<b>Бор</b>	<b>Гафний</b>	-0,343
+0,96	-1,79 ш.	-2,50 ш.	<b>Иод</b>
+1,00	-0,8698	-1,70	+0,26 ш.
+1,03	-0,869	<b>Германий</b>	+0,485 ш.
+1,07	<b>Бром</b>	-1,03 ш.	+0,5355
+1,275	+0,61 ш.	-0,15	+0,536
+1,29	+0,761 ш.	<b>Гольмий</b>	+0,7 ш.
+1,35	+1,0652	-2,77 ш.	+1,056
+1,42	+1,087	-2,319	+1,195
+1,96	+1,52	<b>Диспрозий</b>	+1,45
+2,65	+1,595	-2,78 ш.	+1,644
<b>Актиний</b>	+1,763	-2,353	<b>Иридий</b>
-2,6	<b>Ванадий</b>	-1,154 ш.	+0,098 ш.
<b>Алюминий</b>	-1,186	-0,256	+0,77
-2,33 ш.	-1,154 ш.	-0,254	+0,99
-2,30 ш.	-0,256	+0,359	+1,017
-2,069	-0,254	+1,00	<b>Иттербий</b>
-1,662	+0,359	<b>Висмут</b>	-2,73 ш.
<b>Америций</b>	+1,00	-0,46 ш.	-2,267
-2,320	<b>Железо</b>	+0,160	-1,21
+1,261	-0,95 ш.	+0,320	<b>Иттрий</b>
+1,639	-0,877 ш.	+1,721	-2,81 ш.
+1,694	-0,756 ш.	+2,18	-2,372
+1,721	-0,715 ш.		
+2,18			

<b>Кадмий</b>	<b>Литий</b>	<b>Неодим</b>	<b>Плутоний</b>
-1,175 ш.	-3,045	-2,84 ш.	+0,234 ш.
-1,028 ш.		-2,431	+0,93
-0,809 ш.	<b>Лютеций</b>	<b>Нептуний</b>	+0,97
-0,74 ш.	-2,72 ш.	-1,856	+1,04
-0,613 ш.	-2,255	+0,147	+1,15
-0,4029		+0,75	<b>Полоний</b>
-0,3516	<b>Магний</b>	+1,15	-1,00
<b>Калий</b>	-2,690 ш.	<b>Никель</b>	-0,49 ш.
-2,925	-2,363	-1,04 ш.	+0,65
<b>Кальций</b>	<b>Марганец</b>	-0,830 ш.	+0,80
+3,02 ш.	-1,55 ш.	-0,72 ш.	+1,52
-2,866	-1,50 ш.	-0,476 ш.	<b>Празеодим</b>
<b>Кислород</b>	-1,48 ш.	-0,45 ш.	-2,85 ш.
-0,563 ш.	-1,180	-0,250	-2,462
-0,262 ш.	-0,05 ш.	+0,490 ш.	+2,86
-0,245 ш.	+0,15 ш.	+1,678	<b>Прометий</b>
-0,13	+0,564	<b>Ниобий</b>	-2,48 ш.
-0,076 ш.	+0,588 ш.	-1,099	-2,423
+0,401 ш.	+0,60 ш.	-0,644	<b>Протактиний</b>
+0,6824	+1,23	<b>Олово</b>	-1,0
+0,71	+1,51	-0,93 ш.	<b>Радий</b>
+0,878 ш.	+1,695	-0,909 ш.	-2,916
+1,185	<b>Медь</b>	-0,87 ш.	<b>Рений</b>
+1,229	-0,89 ш.	-0,25	-0,594 ш.
+1,24 ш.	-0,429 ш.	-0,138	-0,584 ш.
+1,495	-0,358 ш.	+0,15	-0,577 ш.
+1,776	-0,27 ш.	<b>Осмий</b>	+0,2513
+2,02 ш.	-0,1852	+0,015 ш.	+0,362
+2,07	-0,12 ш.	+0,85	+0,510
+2,422	-0,080 ш.	<b>Палладий</b>	<b>Родий</b>
+2,85	+0,033	+0,07 ш.	+0,04 ш.
<b>Кобальт</b>	+0,137	+0,60	+0,431
-0,79 ш.	+0,153	+0,62	+0,80
-0,64 ш.	+0,337	+0,987	+0,87
-0,277	+0,521	+1,288	<b>Ртуть</b>
+0,108 ш.	+0,538	<b>Платина</b>	-0,69 ш.
+0,17 ш.	+0,640	-0,327	-0,37 ш.
+1,808	+0,86	-0,297	-0,0405
<b>Кремний</b>	+1,103 ш.	+0,1 ш.	+0,038
-1,697 ш.	<b>Молибден</b>	+0,15 ш.	+0,098 ш.
-1,24	-1,05 ш.	+0,581	+0,1397
-0,857	-0,20	+0,68	+0,223
+0,102	<b>Мышьяк</b>	+0,73	+0,2676
<b>Ксенон</b>	-0,68 ш.	+0,98	+0,6151
+0,9 ш.	-0,675 ш.	+1,1	+0,788
+0,9 ш.	-0,607	+1,2	+0,920
+1,8	+0,2476	<b>Плутоний</b>	<b>Рубидий</b>
+2,3	+0,560	-2,42 ш.	-2,925
+3,0	<b>Натрий</b>	-2,031	
<b>Лантан</b>	-2,17	-0,963 ш.	
-2,90 ш.			
-2,522			

<b>Рутений</b>	<b>Серебро</b>	<b>Технеций</b>	<b>Фтор</b>
+0,6 ш.	+0,2222	+0,4	+2,15
+0,601	+0,295	+0,6	+2,87
<b>Самарий</b>	+0,345 ш.	+0,7	+3,06
-2,83 ш.	+0,354	<b>Титан</b>	<b>Хлор</b>
-2,414	+0,373 ш.	-1,628	+0,33 ш.
-1,15	+0,464	-1,191	+0,36 ш.
<b>Свинец</b>	+0,47 ш.	-0,882	+0,66 ш.
-0,93 ш.	+0,486	-0,369	+0,89 ш.
-0,580 ш.	+0,546	+0,099	+1,16 ш.
-0,540 ш.	+0,564	<b>Торий</b>	+1,21
-0,509 ш.	+0,607 ш.	-2,48 ш.	+1,230
-0,365	+0,643	-1,899	+1,275
-0,3588	+0,654	<b>Тулий</b>	+1,3595
-0,3505	+0,739 ш.	-2,74 ш.	+1,63
-0,284	+0,7991	-2,278	+1,645
-0,268	+1,980	<b>Хром</b>	
-0,126	<b>Скандий</b>	-1,48 ш.	
+0,247 ш.	-2,61 ш.	-1,34 ш.	
+1,455	-2,077	-1,27 ш.	
+1,682	<b>Стронций</b>	-0,744	
<b>Селен</b>	-2,888	-0,330	
-0,92 ш.	-2,88 ш.	-0,199	
-0,399	<b>Сурьма</b>	+0,056	
-0,366 ш.	-0,66 ш.	+0,1316	
+0,05	-0,510	+0,23	
+0,740	+0,152	+0,373	
+1,15	+0,479	+0,52	
<b>Сера</b>	+0,581	+0,588	
-1,12 ш.	<b>Таллий</b>	+0,6994	
-0,93 ш.	-0,90 ш.	+0,731	
-0,571 ш.	-0,752	+0,77	
-0,447 ш.	-0,658	+1,18	
-0,22	-0,5568	<b>Уран</b>	
-0,082	-0,343 ш.	-2,39 ш.	
+0,08 ш.	-0,3363	-2,20 ш.	
+0,142	-0,05 ш.	-2,17 ш.	
+0,172	+1,25	-1,789	
+0,23	<b>Тантал</b>	-1,618 ш.	
+0,3572	-0,812	-0,607	
+0,400	<b>Теллур</b>	+0,05	
+0,450	-1,143 ш.	+0,330	
+0,51	-0,739	+0,62	
+0,57	-0,718	<b>Фосфор</b>	
+0,77	-0,57 ш.	-2,05 ш.	
+1,23	+0,4 ш.	-1,565 ш.	
+2,01	+0,529	-1,12 ш.	
<b>Серебро</b>	+0,559	-0,89 ш.	
-0,66 ш.	+1,02	-0,508	
-0,31 ш.	<b>Гербий</b>	-0,499	
-0,1518	-2,79 ш.	-0,276	
-0,017 ш.	-2,391	-0,063	
+0,017		<b>Цирконий</b>	
+0,0713		-2,36 ш.	
		-1,529	
		<b>Эрбий</b>	
		-2,75 ш.	
		-2,296	

**Приложение 7. Стандартные электродные  
(восстановительные) потенциалы в жидком аммиаке  
при 25 °С [24]**

Полуреакция восстановления	E°, В
<b>Кислотная среда</b>	
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-2,34
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-1,89
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,04
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,06
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,08
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-1,74
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,17
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,3
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,2
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-0,56
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	≈ 0,0
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	≈ 0,0
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	≈ +0,6
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	≈ -0,1
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,36
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,44
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,76
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,54
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	≈ -0,2
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	≈ +1,5
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	≈ -0,2
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,67
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	+0,68
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- + 2e^- = \text{Hg}_2\text{I}_2$	+0,66
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	+0,25
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	+0,28
$2\text{NH}_4^+ + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{NH}_3$	0,00
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NH}_3$	≈ +0,9
$2\text{N}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = 3\text{N}_2\text{H}_4$	≈ +0,1
$3\text{N}_2 + 2e^- = 2\text{N}_3^-$	≈ -2,7
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	+0,04
$\text{N}_3^- + 9\text{H}^+ + 8e^- = 3\text{NH}_3$	≈ +0,4
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4$	≈ -0,4
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + \text{OH}^-$	+1,82
$3\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{N}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,7
$2\text{NO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^-$	+1,64
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{OH}^-$	≈ +0,6

Полуреакция восстановления	E°, В
$\text{NO}_2^- + 5\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	$\approx +0,7$
$\text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	$\approx +1,1$
$\text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	$\approx +1,8$
$2\text{NO}_2^- + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4^{2-}$	$\approx +0,5$
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2e^- = 2\text{NO}_2^-$	$\approx +1,6$
$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^-$	$+0,2$
$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	$\approx +0,9$
$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 6e^- = \text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$	$\approx +0,8$
$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{OH}^-$	$+1,17$
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	$+3,50$
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	$+1,91$
$2\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3$	$\approx +0,9$
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{NH}_3$	$\approx +1,4$
$\text{ClO}_3^- + \text{NH}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{NH}_2\text{Cl} + 3\text{OH}^-$	$\approx +1,5$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$+1,28$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{OH}^-$	$+1,47$
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	$+1,73$
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	$+1,26$
$e^- = e^-(\text{солев.})$	$-1,95$

## Щелочная среда

$\text{LiNH}_2 + e^- = \text{Li} + \text{NH}_2^-$	$-2,70$
$\text{NaNH}_2 + e^- = \text{Na} + \text{NH}_2^-$	$-2,02$
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	$-2,04$
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	$-2,06$
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	$-2,08$
$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 2e^- = \text{Ca} + 2\text{NH}_2^-$	$-2,83$
$[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]^{2-} + 2e^- = \text{Mn} + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -1,7$
$[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-} + 2e^- = \text{Ni} + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -1,3$
$[\text{Cu}(\text{NH}_2)_3]^{2-} + e^- = \text{Cu} + 3\text{NH}_2^-$	$\approx -1,4$
$[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4]^{2-} + e^- = [\text{Cu}(\text{NH}_2)_3]^{2-} + \text{NH}_2^-$	$\approx -0,0$
$[\text{Ag}(\text{NH}_2)_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_2^-$	$\approx -1,0$
$[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -1,8$
$[\text{Cd}(\text{NH}_2)_4]^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -1,4$
$\text{Hg}_3\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 6e^- = 3\text{Hg} + 6\text{NH}_2^-$	$\approx -1,1$
$[\text{Tl}(\text{NH}_2)_2]^- + e^- = \text{Tl} + 2\text{NH}_2^-$	$\approx -1,3$
$[\text{Pb}(\text{NH}_2)_3]^- + 2e^- = \text{Pb} + 3\text{NH}_2^-$	$\approx -1,4$

Полуреакция восстановления	E°, В
$2\text{NH}_3 + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{NH}_2^-$	$-1,59$
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2e^- = 2\text{NH}_2^-$	$\approx -0,7$
$2\text{N}_3^- + 12\text{NH}_3 + 10e^- = 3\text{N}_2\text{H}_4 + 12\text{NH}_2^-$	$\approx -1,8$
$\text{N}_3^- + 6\text{NH}_3 + 8e^- = 9\text{NH}_2^-$	$\approx -1,4$
$3\text{N}_2 + 2e^- = 2\text{N}_3^-$	$\approx -2,7$
$\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 6e^- = 6\text{NH}_2^-$	$-1,55$
$\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -2,0$
$\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 + 2e^- = \text{N}_2 + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$+0,95$
$3\text{N}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 + 8e^- = 2\text{N}_3^- + 3\text{OH}^- + 3\text{NH}_2^-$	$\approx 0,0$
$2\text{NO} + \text{NH}_3 + 2e^- = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$+0,55$
$\text{NO}_2^- + \text{NH}_3 + e^- = \text{NO} + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$\approx -1,6$
$\text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	$\approx -0,8$
$\text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{NH}_3 + 4e^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^- + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -0,8$
$2\text{NO}_2^- + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4^{2-}$	$\approx +0,5$
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2e^- = 2\text{NO}_2^-$	$\approx +1,6$
$2\text{NO}_3^- + 2\text{NH}_3 + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	$-2,0$
$\text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$\approx -0,2$
$2\text{NO}_3^- + 2\text{NH}_3 + 6e^- = \text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	$\approx 0,0$
$2\text{NO}_3^- + 6\text{NH}_3 + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{OH}^- + 6\text{NH}_2^-$	$-0,14$
$\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 + 4e^- = 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	$-0,06$
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	$+3,50$
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	$+1,91$
$2\text{NHCl}^- + 2\text{NH}_3 + 2e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{NH}_2^-$	$\approx -2,1$
$\text{NHCl}^- + \text{NH}_3 + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{NH}_2^-$	$\approx -0,1$
$\text{ClO}_3^- + 2\text{NH}_3 + 4e^- = \text{NHCl}^- + 3\text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$\approx +0,2$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{NH}_3 + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{OH}^- + 3\text{NH}_2^-$	$+0,13$
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	$+1,73$
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	$+1,26$
$e^- = e^-(\text{солев.})$	$-1,95$

## Приложение 8. Международная система единиц (СИ)

## Основные единицы

Величина	Единица
Длина	метр, м
Масса	килограмм, кг
Время	секунда, с
Сила электрического тока	ампер, А
Термодинамическая температура	кельвин, К
Количество вещества	моль, моль
Сила света	кандела, кд

Важнейшие производные единицы

Величина	Единица	Величина	Единица
Частота	герц, Гц	Электрическое напряжение, электрический потенциал	вольт, В
Энергия	джоуль, Дж		ом, Ом
Сила	ньютон, Н	Электрическое сопротивление	фарад, Ф
Давление	паскаль, Па		вебер, Вб
Мощность	ватт, Вт	Индуктивность	геири, Гн
Количество электричества, электрический заряд	кулон, Кл	Магнитная индукция	тесла, Тл

Приставки для образования дольных и кратных единиц

Приставка	Множитель	Приставка	Множитель
Атто, а	$10^{-18}$	Дека, да	$10^1$
Фемто, ф	$10^{-15}$	Гекто, г	$10^2$
Пико, п	$10^{-12}$	Кило, к	$10^3$
Нано, н	$10^{-9}$	Мега, М	$10^6$
Микро, мк	$10^{-6}$	Гига, Г	$10^9$
Милли, м	$10^{-3}$	Тера, Т	$10^{12}$
Саити, с	$10^{-2}$	Пета, П	$10^{15}$
Деци, д	$10^{-1}$	Экса, Э	$10^{18}$

Физико-химические постоянные

Название	Значение
----------	----------

Элементарный электрический заряд	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Планка	$h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж/Гц
Скорость света в вакууме	$c = 2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Ридберга	$R_{\infty} = 1,09737318 \cdot 10^7$ м <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(К · моль)
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F = 9,648456 \cdot 10^4$ Кл/моль
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1,672649 \cdot 10^{-27}$ кг
Радиус Бора	$a_0 = 5,2917706 \cdot 10^{-11}$ м
Магнетон Бора	$\mu_B = 9,274048 \cdot 10^{-24}$ А · м <sup>2</sup>
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	$\epsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

Соотношение между единицами СИ и внесистемными единицами

Величина	Соотношение между единицами
Длина	1 Å (ангстрем) = $1 \cdot 10^{-10}$ м
Энергия	1 эВ (электронвольт) = $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	1 кал (калория) = 4,184 Дж
	1 эрг (эрг) = $1 \cdot 10^{-7}$ Дж
Дипольный момент	1 Д (дебай) = $3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
	1 атм (атмосфера) = $1,01325 \cdot 10^5$ Па
Давление	1 мм рт. ст. (миллиметр ртутного столба) = $1,33322 \times 10^2$ Па
	1 Торр (торр) = $1,33322 \cdot 10^2$ Па

Приложение 9. Номенклатура неорганических веществ

Химическая номенклатура складывается из двух частей, взаимно дополняющих друг друга и позволяющих однозначно передать информацию о химическом составе вещества: из формулы — изображения состава вещества с помощью символов химических элементов, числовых, буквенных индексов и других знаков и из названия — изображения состава вещества с помощью слова или группы слов.

**Химические элементы, простые вещества.** Символы и названия химических элементов приведены в Периодической системе. При построении производных номенклатурных терминов используются в основном корни русских названий элементов, кроме следующих корней латинских названий:

Ag — аргент	H — гидр, водород	Pb — плумб
As — арс, арсен	Hg — меркур	S — сульф
Au — аур	Mn — манган	Sb — стиб
C — карб, карбон	N — нитр	Si — сил, силик, силиц
Cu — купр	Ni — никкол	Sn — стани
Fe — ферр	O — окс, оксиген	

Все химические элементы условно делят на металлические и неметаллические. К неметаллам относят следующие элементы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B, H. Остальные элементы являются металлами.

Применяются групповые названия для некоторых элементов: актиноиды Ac — (Lr); благородные газы — He-Rn; галогены F-At; лантаноиды La-Lu; халькогены O-Po; щелочные элементы Li-Fr; щелочноземельные элементы — Ca—Ra; семейство железа Fe, Co, Ni; семейство платины Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Формулы простых (одноэлементных) веществ изображаются символом соответствующего элемента, справа в нижнем индексе при символе указывается арабской цифрой число его атомов (цифра 1 опускается). Систематические названия простых веществ складываются из числовой приставки, указывающей на число атомов элемента, и названия элемента. Примеры:

Na — (моно)натрий	P <sub>4</sub> — тетрафосфор
Na <sub>2</sub> — динатрий	S <sub>8</sub> — октасера

Для некоторых простых веществ используются также специальные названия, например:

C (гекс.) — графит      O<sub>3</sub> — озон  
C (куб.) — алмаз      P<sub>4</sub> — белый фосфор

**Сложные вещества.** В систематических формулах сложных (многоэлементных) веществ на первом месте стоит обозначение электроположительной составляющей (условных или реальных катионов), а на втором — обозначение электроотрицательной составляющей (условных или реальных анионов).

В формулах двухэлементных веществ, в которых один элемент — металл, а другой — неметалл, символ металла предшествует символу неметалла. Если оба элемента — металлы, то на первое место ставят символ того металла, который в длиннопериодном варианте Периодической системы находится левее и (или) ниже. Если оба элемента — неметаллы, то на первое место ставят символ того элемента, который находится левее в следующем практическом ряду:

Rn, Xe, Kr, B, Si, C, As, H, P, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, N, O, F

Примеры формул двухэлементных веществ:

Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, AuCu<sub>3</sub>, FeNi<sub>3</sub>, XeF<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>N, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, OF<sub>2</sub>

Исключениями являются формулы соединений азота и фосфора с водородом и их производных:

NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>Cl, PH<sub>3</sub>, (PH)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

В формулах веществ, содержащих две или более однородные составляющие, расположение символов элементов аналогичное:

MgIBr, CrCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub>, (CaTi)O<sub>3</sub>, Fe<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Ni, NiCu<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>

В формулах многоэлементных катионов и анионов порядок элементов сохраняется:

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, PNO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Исключениями являются OH<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>.

Формулы сложных веществ, содержащих такие катионы и (или) анионы, строятся из формул последних. Примеры:

Fe(OH)<sub>2</sub>, HMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>CN, UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HOCN, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

При необходимости в формулах веществ могут быть указаны степени окисления элементов:

(N<sup>V</sup>O<sub>2</sub>)Cl, (Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>)O<sub>4</sub>, (Fe<sup>III</sup>Cu<sup>I</sup>)S<sub>2</sub><sup>-II</sup>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub><sup>IV</sup>O<sub>6</sub>, Tl<sup>I</sup>Cr<sup>III</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Систематические названия сложных веществ составляются по их формулам из двух слов — названий электроотрицательных составляющих (в именительном падеже) и названий электроположительных составляющих (в родительном падеже).

Названия одноэлементных электроотрицательных составляющих строятся с применением суффикса -ид, а названия многоэлементных электроотрицательных составляющих — с применением суффикса -ат по номенклатурным правилам для комплексных соединений (см. ниже). Названия одноэлементных электроположительных составляющих строятся из русского названия соответствующего химического элемента с указанием его степени окисления (для одноатомных катионов, кроме очевидных случаев) или его заряда (для многоатомных катионов). Названия многоэлементных электроположительных составляющих составляются по номенклатурным правилам для комплексных соединений (см. ниже).

Примеры систематических названий сложных веществ:

RhF <sub>4</sub> — фторид родия (IV)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> — диоксодисульфат дикалия
RhF <sub>6</sub> — фторид родия (VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> — декаоксотрихромат (VI) калия
Cl <sub>3</sub> N — нитрид трихлора	LiCrO <sub>2</sub> — триоксохромат (III) лития
K <sub>2</sub> S — сульфид калия	H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> — тетраоксонитрат (V) водорода
K <sub>2</sub> (S <sub>5</sub> ) — пентасульфид (2-) калия	H <sub>2</sub> (PNO <sub>3</sub> ) — триоксогидрофосфат (III) водорода
(Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> )O <sub>4</sub> — оксид диджелеза (III)-железа (II)	K <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> — тетраоксорутенат (VI) калия
(CaTi)O <sub>3</sub> — триоксид титана-кальция	Na <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> — 40-оксодекавольфрамат (VI) натрия
MgIBr — бромид-иодид магния	
SOF <sub>4</sub> — тетрафторид-оксид серы	
S <sub>II</sub> Cl <sub>2</sub> — дихлорид полисеры	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> — тетраоксодисульфат динатрия	

Для интерметаллических соединений, электроотрицательности элементов которых достаточно близки, применяют названия, записываемые в одно слово, например:

AuCu<sub>3</sub> — тримедьзолото  
NiCu<sub>3</sub>Al<sub>6</sub> — гексаалюминийтримедь-никель

Для ограниченного числа распространенных кислот и их анионов используются (вместо систематических) традиционные названия, которые не точно передают состав вещества и требуют запоминания формул, но являются более краткими:

Кислота	Анион
HAsO <sub>2</sub> — метамышьяковистая	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> — метаарсенит
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> — ортомышьяковистая	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> — ортоарсенит
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> — мышьяковая	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> — арсенат
H <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> — тетратиомышьяковая	AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> — тетратиоарсенат
—	BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — висмутат
HBrO — бромноватистая	BrO <sup>-</sup> — гипобромит
HBrO <sub>2</sub> — бромноватая	BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> — бромат
HBrO <sub>3</sub> — бромная	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — пербромат
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — угольная	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> — карбонат
—	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — гидрокарбонат
H <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> — тритиоугольная	CS <sub>3</sub> <sup>2-</sup> — тритиокарбонат
HCIO — хлорноватистая	CIO <sup>-</sup> — гипохлорит
HCIO <sub>2</sub> — хлористая	CIO <sub>2</sub> <sup>-</sup> — хлорит
HCIO <sub>3</sub> — хлорноватая	CIO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — хлорат
HCIO <sub>4</sub> — хлорная	CIO <sub>4</sub> <sup>-</sup> — перхлорат
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> — хромовая	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — хромат
—	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> — дихромат
—	FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — феррат
H <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> — германиевая	GeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> — германат
HIO <sub>3</sub> — иодноватая	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — иодат



Кислота

Анион

$\text{HIO}_4$  — метаиодная  
 $\text{H}_5\text{IO}_6$  — ортоиодная  
 $\text{HMnO}_4$  — марганцовая  
 —  
 $\text{HNO}_2$  — азотистая  
 $\text{HNO}_3$  — азотная  
 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  — азотноватистая  
 $\text{HPO}_3$  — метафосфорная  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  — ортофосфорная  
  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — дифосфорная  
 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  — фторортофосфорная  
 $\text{H}_2\text{PO}_3(\text{NH}_2)$  — аминоортофосфорная  
 —  
 —  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная  
  
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  — дисерная  
 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  — политионовая  
 $\text{HSO}_3\text{F}$  — фторсульфоновая  
 $\text{HSO}_3(\text{NH}_2)$  — амниосульфоновая  
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  — пероксодисерная  
 $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$  — тиосерная  
 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  — селенистая  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — селеновая  
 $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$  — диселеновая  
 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — метакремниевая  
 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  — ортокремниевая  
 $\text{HTcO}_4$  — технещевая  
 $\text{H}_2\text{TeO}_3$  — теллуристая  
 $\text{H}_2\text{TeO}_4$  — метателлуrowая  
 $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — ортотеллуrowая  
 —  
 —

$\text{IO}_4^-$  — метапериодат  
 $\text{IO}_6^{5-}$  — ортопериодат  
 $\text{MnO}_4^-$  — перманганат  
 $\text{MnO}_4^{2-}$  — манганат  
 $\text{MoO}_4^{2-}$  — молибдат  
 $\text{NO}_2^-$  — нитрит  
 $\text{NO}_3^-$  — нитрат  
 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  — гипонитрит  
 $\text{PO}_3^-$  — метафосфат  
 $\text{PO}_3^{3-}$  — ортофосфат  
 $\text{HPO}_4^{2-}$  — гидроортофосфат  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  — дигидроортофосфат  
 $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$  — дифосфат  
 $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  — фторортофосфат  
 $\text{PO}_3(\text{NH}_2)^{2-}$  — аминоортофосфат  
  
 $\text{ReO}_4^-$  — перренат  
 $\text{SO}_3^{2-}$  — сульфит  
 $\text{SO}_4^{2-}$  — сульфат  
 $\text{HSO}_4^-$  — гидросульфат  
 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  — дисульфат  
 $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$  — политионат  
 $\text{SO}_3\text{F}^-$  — фторсульфонат  
 $\text{SO}_3(\text{NH}_2)^-$  — амниосульфонат  
 $\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}$  — пероксодисульфат  
 $\text{SO}_3\text{S}^{2-}$  — тиосульфат  
 $\text{SeO}_3^{2-}$  — селенит  
 $\text{SeO}_4^{2-}$  — селенат  
 $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$  — диселенат  
 $\text{SiO}_3^{2-}$  — метасиликат  
 $\text{SiO}_4^{4-}$  — ортосиликат  
 $\text{TcO}_4^-$  — пертехнетат  
 $\text{TeO}_3^{2-}$  — теллуриат  
 $\text{TeO}_4^{2-}$  — метателлуриат  
 $\text{TeO}_6^{6-}$  — ортотеллуриат  
 $\text{VO}_4^{3-}$  — ортованадат  
 $\text{WO}_4^{2-}$  — вольфрамат

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — дигидроортофосфат натрия  
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — дифосфат натрия  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  — сульфат железа (III)

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  — пероксодисульфат калия  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  — тиосульфат натрия  
 $\text{K}_3\text{VO}_4$  — ортованадат калия

Для распространенных многоэлементных катионов и анионов применяют (вместо систематических) специальные названия, которые вообще не связаны с их составом и требуют запоминания формул, но являются более краткими:

Катионы

$\text{H}_3\text{O}^+$  — оксоний  
 $\text{NH}_4^+$  — аммоний  
 $\text{N}_2\text{H}_5^+$  — гидразиний (1+)  
 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  — гидразиний (2+)  
 $\text{NH}_3\text{OH}^+$  — гидроксиламиний  
  
 $\text{NO}^+$  — нитрозил  
 $\text{NO}_2^+$  — нитроил  
 $\text{O}_2^+$  — диоксигенил  
 $\text{VO}^{2+}$  — ванадил  
 $\text{UO}_2^{2+}$  — уранил

Анионы

$\text{C}_2^{2-}$  — ацетиленид  
 $\text{CN}^-$  — цианид  
 $\text{CN}_2^{2-}$  — цианамид  
 $\text{CNO}^-$  — фульминат  
 $\text{HF}_2^-$  — гидродифторид  
 $\text{HO}_2^-$  — гидропероксид  
 $\text{HS}^-$  — гидросульфид  
  
 $\text{N}_3^-$  — азид  
 $\text{NCS}^-$  — тиоцианат  
 $\text{O}_2^{2-}$  — пероксид  
 $\text{O}_2^-$  — надпероксид  
 $\text{O}_3^-$  — озонид  
 $\text{OCN}^-$  — цианат  
 $\text{OH}^-$  — гидроксид

Эти названия используются при построении названий веществ, включающих указанные катионы и (или) анионы. Примеры:

$(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$  — перхлорат оксония  
 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  — хлорид гидразиния (1+)  
 $\text{UO}_2\text{CO}_3$  — карбонат уранила  
 $\text{NH}_4\text{CN}$  — цианид аммония  
 $\text{K}(\text{HF}_2)$  — гидродифторид калия  
  
 $\text{KNCs}$  — тиоцианат калия  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$  — гидроксид алюминия  
 $\text{TiO}(\text{OH})_2$  — дигидроксид-оксид титана  
 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  — дигидроксид-карбонат меди (II)

Для небольшого числа хорошо известных веществ также используются специальные названия:

$\text{MO}(\text{OH})$  — метагидроксид элемента М  
 $\text{AsH}_3$  — арсин  
 $\text{B}_2\text{H}_6$  — диборан (6)  
 $\text{B}_4\text{H}_{10}$  — тетраборан (10)  
 $\text{B}_5\text{H}_9$  — пентаборан (9)  
 $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$  — карбамид  
 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  — тиокарбамид  
 $\text{GeH}_4$  — герман  
 $\text{HCN}$  — циановодород  
 $\text{HBr}$  — бромоводород  
 $\text{HCl}$  — хлороводород  
 $\text{HF}$  — фтороводород  
 $\text{HI}$  — иодоводород  
 $\text{HN}_3$  — азидоводород  
  
 $\text{H}_2\text{O}$  — вода  
 $\text{H}_2\text{S}$  — сероводород  
 $\text{H}_2\text{S}_n$  — полисульфан  
 $\text{NH}_3$  — аммиак  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  — гидразин  
 $\text{NH}_2\text{Cl}$  — хлорамин  
 $\text{NHF}_2$  — дифторамин  
 $\text{NH}_2\text{OH}$  — гидроксиламин  
 $\text{PH}_3$  — фосфин  
 $\text{P}_2\text{H}_4$  — дифосфан  
 $\text{SbH}_3$  — стибин  
 $\text{SiH}_4$  — силан  
 $\text{Si}_2\text{H}_6$  — дисилан  
 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  — тетрасилан

На основе традиционных названий анионов строятся названия солей распространенных кислот, например:

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  — карбонат серебра (I)  
 $\text{BaCS}_3$  — тритиокарбонат бария  
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  — гидрокарбонат кальция  
 $\text{KClO}_3$  — хлорат калия  
  
 $\text{KClO}_4$  — перхлорат калия  
 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — ортофосфат натрия  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — гидроортофосфат натрия

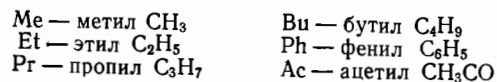
Природные вещества (минералы) в отличие от синтезированных искусственно называются с применением минералогических терминов, например:



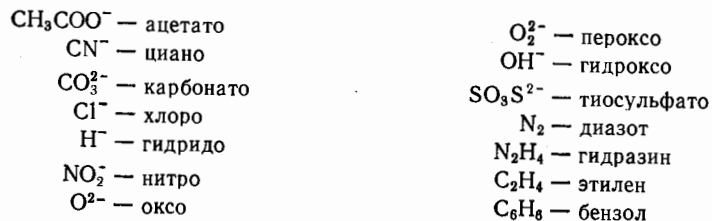
**Комплексные соединения.** Комплексное соединение состоит из внутренней сферы (комплекса) и внешней сферы (если комплекс не заряжен, то внешней сферы у него нет). В состав комплекса входят центральный атом (комплексообразователь) и лиганды (молекулы или ионы, координированные центральным атомом). Комплексы с одним центральным атомом называются одноядерными, комплексы с несколькими центральными атомами — многоядерными.

Систематическая молекулярная формула комплекса (без учета его заряда) имеет вид  $[\text{M}_m(\text{L}^0)_l(\text{L}^-)_k]$ , где  $\text{M}$  — центральный атом,  $\text{L}^0$  — нейтральный лиганд,  $\text{L}^-$  — анионный лиганд. Лиганды, однотипные по знаку заряда, но разные по химическому составу, записывают в последовательности символов первых элементов их формул (при совпадении первых элементов учитывается символ вторых, третьих и т. д. элементов), т. е. соблюдается тот же порядок, который используется в сложных веществах; например, лиганд  $\text{H}_2\text{O}$  ставят левее  $\text{NH}_3$ , лиганд  $\text{C}_2\text{H}_4$  — левее  $\text{CO}$ .

Сложные органические лиганды передаются в формулах комплексов либо брутто-формулами, либо буквенными обозначениями, что всегда требует расшифровки в тексте (см. Приложение 10). В номенклатуре применяются буквенные символы распространенных групп:



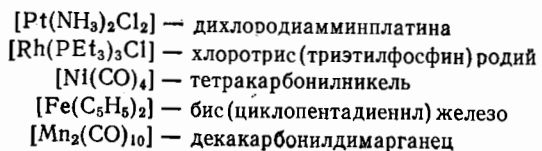
Названия анионных лигандов в комплексах получают конечную гласную -о; для нейтральных лигандов используют названия соответствующих веществ без изменений. Примеры:



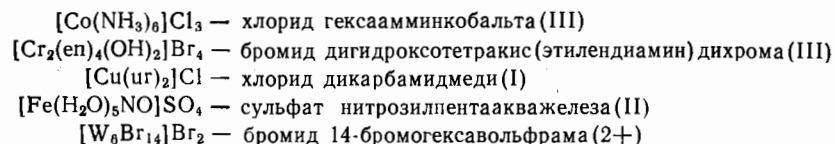
Некоторые лиганды имеют специальные названия:



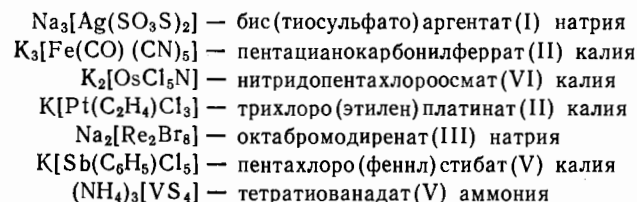
Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова:



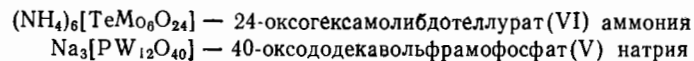
Названия комплексных катионов включают еще указание на степень окисления центрального атома или на заряд всего иона; внешняя сфера соединения с комплексным катионом называется отдельно. Примеры:



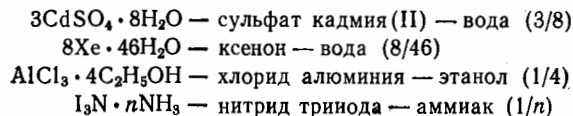
Названия комплексных анионов оканчиваются на -ат, причем для центральных атомов используют в некоторых случаях корни латинских названий элементов (см. выше). Внешняя сфера соединения с комплексным анионом называется отдельно. Примеры:



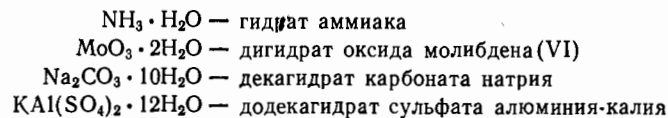
Названия комплексных соединений с гетерополианионами строятся следующим образом:



**Аддукты.** Формулы аддуктов составляются из формул его частей, соединенных точкой. В названиях аддуктов составные части перечисляются слева направо и между их названиями ставят тире, а соотношение частей указывают в круглых скобках. Примеры:



Названия гидратов при соотношении 1/n по традиции строятся так:



Более подробные сведения о номенклатуре неорганических веществ приведены в работах [25—27].

Приложение 10. Сокращенные обозначения лигандов

Продолжение

Обозначение	Лиганд
acac	ацетилацетонат-ион $C_5H_7O_2^-$
alan	аланинат-ион $C_3H_6N^-$
bdt	бензолдитиолат-ион $C_6H_4S_2^{2-}$
benzac	бензонлацетат-ион $C_9H_7O_3^-$
bg	бигуанидинат-ион $C_2H_6N_5^-$
bipy	2,2'-бипиридил $C_{10}H_8N_2$
chxn	1,2-транс-циклогександиамин $C_6H_{14}N_2$
cot	циклооктатетраен $C_8H_8$
cp	циклопентадиенид-ион $C_5H_5^-$
cptn	1,2-транс-циклопентандиамин $C_5H_{12}N_2$
dcta	транс-1,2-диаминоциклогексантацетат-ион $C_{14}H_{18}O_8N_2^{4-}$
diars	о-фениленбис(диметиларсин) $C_{10}H_{16}As_2$
dien	диэтилентриамин $C_4H_{13}N_3$
diphos	этиленбис(дифенилфосфин) $C_{26}H_{24}P_2$
dilm	диаллиламин $C_4H_8N$
dma	диметилацетамид $C_4H_9ON$
dmf	диметилформамид $C_3H_7ON$
Hdmg	диметилглиоксимат-ион $C_4H_7O_2N_2^-$
dmso	диметилсульфоксид $C_2H_6OS$
dsep	диэтилселенофосфат-ион $C_4H_{10}O_2PSe_2^-$
dtc	диэтилтиокарбамат-ион $C_5H_{10}NS_2^-$
dtp	диэтилтиофосфат-ион $C_4H_{10}O_2PS_2^-$
dtpa	диэтилентриаминпентаацетат-ион $C_{14}H_{18}O_{10}N_3^{5-}$
edta	этилендиаминтетраацетат-ион $C_{10}H_{12}O_8N_2^{4-}$
en	этилендиамин $C_2H_8N_2$
etu	этилтиокарбамид $C_3H_8N_2S$
fod	1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилоктан-4,6-дион $C_{10}H_{11}O_2F_7$
gly	глицинат-ион $C_2H_4O_2N^-$
hedta	гидроксиэтилэтилендиаминтриацетат-ион $C_{10}H_{15}O_7N_2^{3-}$
mnt	малеонитрилдитиолат-ион $C_4H_2N_2S_2^{2-}$
nta	нитрилтриацетат-ион $C_6H_6O_6N_3^{3-}$
pc	фталоцианинат-ион $C_{32}H_{16}N_8^{2-}$
phen	1,10-фенантролин $C_{12}H_8N_2$
phosph	4-метил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло[2.2.2]октан $C_8H_9O_3P$
pn	пропилендиамин $C_3H_{10}N_2$
py	пиридин $C_5H_5N$
stien	стильбендиамин $C_{14}H_{14}N_2$
tap	трис(3-диметиларсинопропил)фосфин $C_{15}H_{36}As_3P$
tas	метилбис(3-диметиларсинопропил)арсин $C_{11}H_{27}As_3$

Обозначение	Лиганд
tdt	толуол-3,4-дитиолат-ион $C_7H_6S_2^{2-}$
tetpy	2,2',2'',2'''-тетрапиридил $C_{20}H_{14}N_4$
thd	2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион $C_{11}H_{20}O_2$
thf	тетрагидрофуран $C_4H_8O$
thio	тиокарбамид $CH_4N_2S$
tn	1,2,3-триаминопропан $C_3H_{11}N_3$
tren	трис(2-аминоэтил)амин $C_6H_{18}N_4$
trien	триэтилентетраамин $C_6H_{18}N_4$
trim	триметилендиамин $C_3H_{10}N_2$
tripy	2,2',2'''-трипиридил $C_{15}H_{11}N_3$
tta	теноилтрифторацетон $C_9H_8O_2SF_3$
ur	карбамид $CH_4ON$

Приведенные сокращенные буквенные обозначения лигандов используются в данной книге при написании формул комплексных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К разделу 1

1. Adler R. G., Hawthorne M. F. J. Am. Chem. Soc., 1970, **92**, 6174.
2. Knecht J. et al. Chem. Commun., 1978, 905.

К разделу 2

1. Weeks M. E., Leicester H. M. Discovery of the Elements. 7th ed., Chemical Education Publ. Co., Easton, Pa., 1968.
2. Pilar F. L. Elementary Quantum Chemistry. N. Y., McGraw-Hill, 1968.
3. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., N. Y., Cornell University Press, Ithaca, 1960.
4. Royer D. J. Bonding Theory. N. Y., McGraw-Hill, 1968.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия/Пер. с англ. М., Мир, 1969.
6. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов/Пер. с англ. М., Издательский центр, 1948.
7. Dirac P. A. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1928, **117**, 610.
8. Dirac P. A. Ibid., 1928, **118**, 351.
9. Szabo A. J. Chem. Educ., 1969, **46**, 678.
10. Powell R. E. Ibid., 1968, **45**, 558.
11. Appelmann E. H. J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, 1900.
12. Ogryzlo E. A., Porter G. B. J. Chem. Educ., 1963, **40**, 258.
13. Perlmutter-Hayman B. Ibid., 1969, **46**, 428.
14. Orchin M., Jaffé H. The Importance of Antibonding Orbitals. Boston, Houghton Mifflin, 1967.
15. Davis J. C. Advanced Physical Chemistry. N. Y., Ronald, 1965.
16. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. N. Y., Wiley, 1966.
17. Keller R. N. J. Chem. Educ., 1962, **39**, 289.
18. DeVault D. Ibid., 1944, **21**, 575.
19. Harvey K. B., Porter G. B. Introduction to Physical Inorganic Chemistry. Addison-Wesley, Reading Mass, 1963.
20. Moeller T. Inorganic Chemistry. N. Y., Wiley, 1952.

21. Moore C. E. Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra. NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1970.
22. Seaborg G. T. Ann. Rev. Nucl. Sci., 1968, 18, 53.
23. Ferneliuss W. C., Powell W. H. J. Chem. Educ., 1982, 59, 504.
24. Slater J. S. Phys. Rev., 1930, 36, 57.
25. Clementi E., Raimondi D. L. J. Chem. Phys., 1963, 38, 2868.
26. Martin W. C. et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, 3, 771.
27. Sugar J. J. Opt. Soc. Am., 1975, 65, 1366.
28. Franklin J. L. et al. Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions. NSRDS-NBS 26, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1969.
29. Pilar F. L. J. Chem. Educ., 1978, 55, 2.
30. Karplus M., Porter R. N. Atoms and Molecules. N. Y., Benjamin, 1970.
31. Hotop P., Lineberger W. C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1975, 4, 539.
32. Baughan E. C. Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 1863.
33. Ginsberg A. P., Miller J. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, 351.
34. Chen E. C. M., Wentworth W. E. J. Chem. Educ., 1975, 52, 486.
35. Janousek B. K., Brauman J. I. Gas Phase Ion Chemistry. Vol. 2. N. Y., M. T. Bowers, Ed., Academic, 1979.
36. Berry R. S. Chem. Rev., 1969, 69, 533.

#### К разделу 3

1. Ladd M. F. C. Structure and Bonding in Solid State Chemistry. N. Y., Wiley, 1979.
2. Quane D. J. Chem. Educ., 1970, 47, 396.
3. Born M. Verhandl. Deut. Physik. Ges., 1919, 21, 13.
4. Haber F. Ibid., 1919, 21, 750.
5. Ball M. C., Norbury A. H. Physical Data for Inorganic Chemists. London, Longman, 1974.
6. Haight G. P. J. Chem. Educ., 1968, 45, 420.
7. Cubicciotti D. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1646.
8. Cubicciotti D. Ibid., 1961, 34, 2189.
9. Капустинский А. Ф. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1933, B22, 257.
10. Капустинский А. Ф. Ж. физ. хим., 1943, 5, 59.
11. Капустинский А. Ф. Quart. Rev. Chem. Soc., 1956, 10, 283.
12. Waddington T. C. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1959, 1, 157.
13. Schoknecht G. Z. Naturforsch., 1957, 12A, 983.
14. Shannon R. D., Prewitt C. T. Acta Crystallogr., 1969, B25, 925.
15. Shannon R. D. Ibid., 1976, A32, 751.
16. Lauher J. W., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1975, 14, 348.
17. Structure and Bonding in Crystals. N. Y., Academic, 1981.
18. Shannon R. D. Acta Crystallogr., 1976, A32, 754.
19. Яцимирский К. Б. Известия АН СССР, Отд. хим. наук, 1947, 453.
20. Яцимирский К. Б. Ibid., 1948, 398.
21. Jenkins H. D. B., Thakur K. P. J. Chem. Educ., 1979, 56, 576.
22. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., Oxford, Clarendon Press, 1975.
23. Wells A. F. The Third Dimension in Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1956.
24. Ho S.-M., Douglas B. E. J. Chem. Educ., 1968, 45, 474.
25. Treatise on Solid State Chemistry. N. B. Hannay ed., N. Y., Plenum, 1973.
26. Solomon I. J. et al. Inorg. Chem., 1964, 3, 457.
27. Keith J. N. et al., Ibid., 1968, 7, 230.
28. Goetschel C. T. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4702.

#### К разделу 4

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
2. Коулсон Ч. Валентность/Пер. с англ. М., Мир, 1965.
3. McWeeny R. Coulson's Valence. Oxford University Press, 1979.

4. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 3rd ed., N. Y., Wiley, 1972.
5. Pilar F. L. Elementary Quantum Chemistry. N. Y., McGraw-Hill, 1968.
6. Kolos W., Wolniewicz L. J. Chem. Phys., 1968, 49, 404.
7. Herzberg G. J. Mol. Spectr., 1970, 33, 147.
8. Bates D. R. et al. Phil. Trans. Roy. Soc., 1953, 246, 215.
9. Orchin M., Jaffé H. H. The Importance of Antibonding Orbitals. Boston, Houghton Mifflin, 1967.
10. Wahl A. C. Science, 1966, 151, 961.
11. Hsu C. Y., Orchin M. J. Chem. Educ., 1973, 50, 114.
12. Bennett W. A. Ibid., 1969, 46, 746.
13. Cohen I., Del Bene J. Ibid., 1969, 46, 487.
14. Hoffman D. K. Ibid., 1977, 54, 590.
15. Fajans K. Naturwissenschaften, 1923, 11, 165.
16. Fajans K. Struct. Bonding, 1967, 2, 88.
17. Cartledge G. H. J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 2863.
18. Cartledge G. H. Ibid., 1930, 52, 3076.
19. Latimer W. M. et al. J. Chem. Phys., 1939, 7, 108.
20. Williams R. J. P. Inorganic Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1965.
21. Sterns K. H. J. Chem. Educ., 1969, 46, 645.
22. Phillips J. C. Rev. Mod. Phys., 1970, 42, 313.
23. Martin R. M. Phys. Rev., 1970, B1, 4001.
24. Morrell B. K. et al. Inorg. Chem., 1973, 12, 2640.
25. Sanderson R. T. J. Chem. Educ., 1967, 44, 516.
26. Sanderson R. T. Chemical Bonds and Bond Energy. 2nd ed., N. Y., Academic Press, 1976.
27. Bader R. F. W. et al. J. Chem. Phys., 1967, 47, 3381.
28. Bader R. F. et al. Ibid., 1968, 49, 1653.
29. Ransil B. J., Sinai J. J. Ibid., 1967, 46, 4050.
30. Jaffé H. H., Orchin M. Tetrahedron, 1960, 10, 212.
31. Ferreira R. Chem. Phys. Letters, 1968, 2, 233.
32. Allred A. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 17, 215.
33. Sanderson R. T. Inorganic Chemistry. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1967.
34. Allred A. L., Rochow E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 5, 264.
35. Little E. J., Jones M. M. J. Chem. Educ., 1960, 37, 231.
36. Allen L. C., Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, 1523.
37. Hinze J., Jaffé H. H. J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 540.
38. Hinze J., Jaffé H. H. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1501.
39. Hinze J. et al. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 148.
40. Pritchard H. O., Skinner H. A. Chem. Rev., 1955, 55, 745.
41. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1934, 2, 782.
42. Mulliken R. S. Ibid., 1935, 3, 573.
43. Moffitt W. Proc. Roy. Soc. (London), 1950, A202, 548.
44. Sanderson R. T. J. Chem. Educ., 1952, 29, 539.
45. Sanderson R. T. Ibid., 1954, 31, 238.
46. Sanderson R. T. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 1553.
47. Sanderson R. T. Ibid., 1968, 30, 375.
48. Bent H. A. Chem. Rev., 1961, 61, 275.
49. Huheey J. E. J. Phys. Chem., 1965, 69, 3284.
50. Iczkowski R. P., Margrave J. L. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 3547.
51. Huheey J. E. J. Org. Chem., 1971, 36, 204.
52. Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. Ed. by A. L. Rheingold, N. Y., Elsevier, 1977.
53. Swain C. G., Lupton E. C. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4328.
54. Huheey J. E. J. Phys. Chem., 1966, 70, 2086.
55. Huheey J. E. J. Org. Chem., 1966, 31, 2365.
56. Wells P. E. Progr. Phys. Org. Chem., 1968, 6, 111.
57. Clifford A. F. J. Phys. Chem., 1959, 63, 1227.
58. Politzer P., Harris R. R. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6451.
59. Politzer P., Reggio P. H. Ibid., 1972, 94, 8308.
60. Evans R. S., Huheey J. E. Chem. Phys. Lett., 1973, 19, 114.

61. Sanderson R. T. J. Chem. Educ., 1954, 31, 2.
62. Evans R. S., Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 777.
63. Parr R. G. et al. J. Chem. Phys., 1978, 68, 380.
64. Donnelly R. A., Parr R. G. Ibid., 1978, 69, 4431.
65. Politzer P., Weinstein H. Ibid., 1979, 71, 4218.
66. Malone J. G. Ibid., 1933, 1, 197.
67. Hannay N. B., Smyth C. P. J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 171.
68. Moody G. J., Thomas J. D. R. Dipole Moments in Inorganic Chemistry. London, Edward Arnold, 1971.
69. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты. Л., Химия, 1968.
70. Altschuller A. P., Rosenblum L. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 272.
71. Kubo M., Nakamura D. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1966, 8, 257.
72. Lucken E. A. C. Nuclear Quadrupole Coupling Constants. N. Y., Academic Press, 1969.
73. Smith J. A. S. J. Chem. Educ., 1971, 48, 39.
74. Ramakrishnan L. et al. Coord. Chem. Rev., 1977, 22, 123.
75. Fluck E. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1964, 6, 433.
76. Bancroft G. M., Platt R. H. Ibid., 1972, 15, 59.
77. Herber R. H. Progr. Inorg. Chem., 1967, 8, 1.
78. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. N. Y., Academic Press, 1968.
79. O'Rourke M., Curran C. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1501.
80. Huheey J. E., Watts J. C. Inorg. Chem., 1971, 10, 1553.
81. Carrington A., McLachlan A. D. Introduction to Magnetic Resonance. N. Y., Harper and Row, 1967.
82. Karplus M., Grant D. M. Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S. A.), 1959, 45, 1269.
83. Muller N., Pritchard D. E. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1471.
84. Juan C., Gutowsky H. S. Ibid., 1962, 37, 2198.
85. Grant D. M., Litchman W. M. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3994.
86. Huheey J. E. J. Chem. Phys., 1966, 45, 405.
87. Kagarise R. E. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1377.
88. Filgueiras C. A. L., Huheey J. E. J. Org. Chem., 1976, 41, 49.
89. Hollander J. M., Jolly W. L. Acc. Chem. Res., 1970, 3, 193.
90. Siegbahn K. et al. ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy. Uppsala, Sweden, Almqvist and Wiksell, 1967.
91. Hagström S., Nording C., Siegbahn K. Z. Physik, 1964, 178, 439.
92. Hollander J. M. et al. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3315.
93. Hendrickson D. N. et al. Inorg. Chem., 1969, 8, 2642.
94. Hendrickson D. N. et al. Ibid., 1970, 9, 612.
95. Thomas T. D. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 4184.
96. Grim S. O., Matienzo L. J. Inorg. Chem., 1975, 14, 1014.
97. Feltham R. D., Brant P. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 641.
98. Jolly W. L., Perry W. B. Ibid., 1973, 95, 5442.
99. Jolly W. L., Perry W. B. Inorg. Chem., 1974, 13, 2686.
100. Barber M. T., Clark D. T. Chem. Commun., 1970, 24.
101. Van der Avoird A. Ibid., 1970, 727.
102. Siegbahn K. et al. ESCA Applied to Free Molecules Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1969.
103. Stucky G. D. et al. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 8009.
104. Carroll T. X. et al. Ibid., 1974, 96, 1989.
105. Brant P., Feltham R. D. Inorg. Chem., 1980, 19, 2673.
106. Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals. Ed. by J.-M. André and J. Ladik. N. Y., L., Plenum, 1974.
107. Coppens P. et al. Acta Crystallogr., Sect A, 1979, 35, 63.
108. Драго Р. Физические методы в химии/Пер. с англ. М., Мир, 1981.

К разделу 5

1. Ladd M. F. C. Structure and Bonding in Inorganic Chemistry. Chichester, Ellis Horwood, 1979.

2. Muller O., Roy R. The Major Ternary Structural Families. N. Y., Spring-Verlag, 1974.
3. Treatise on Solid State Chemistry. Ed. by N. B. Hannay, N. Y., Plenum 1973.
4. Pearson W. B. J. Phys. Chem. Sol., 1962, 23, 103.
5. Burdett J. K. Adv. Chem. Phys., 1982, 49, 47.
6. Hannay N. B. Solid-state Chemistry. N. Y., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.
7. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., Oxford, Clarendon Press, 1975.
8. Farrington G. C., Briant J. L. Science, 1979, 204, 1371.
9. Owens B. B., Argue G. R. Ibid., 1967, 157, 308.
10. Geller S. Acc. Chem. Res., 1978, 11, 87.
11. Geller S. Science, 1967, 157, 310.
12. Van Vlack L. H. Elements of Materials Science. 2nd ed., Reading, Mass., Addison-Wesley, 1967.

К разделу 6

1. Gillespie R. J., Nyholm R. S. Quart. Rev. Chem. Soc., 1957, 11, 339.
2. Searcy A. W. J. Chem. Phys., 1958, 28, 1237.
3. Searcy A. W. Ibid., 1959, 31, 1.
4. Gillespie R. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5978.
5. Gillespie R. J. J. Chem. Educ., 1963, 40, 295.
6. Gillespie R. J. Ibid., 1970, 47, 18.
7. Гиллеспи Р. Геометрия молекул/Пер. с англ. М., Мир, 1975.
8. Martin S. H. et al. Inorg. Chem., 1970, 9, 2100.
9. Morino Y. et al. Ibid., 1969, 8, 867.
10. Christe K. O., Oberhammer H. Ibid., 1981, 20, 296.
11. Noble-Gas Compounds. Ed. by H. H. Hyman. Chicago, University of Chicago Press, 1963.
12. Drew M. G. B. Progr. Inorg. Chem., 1977, 23, 67.
13. Gavin R. M. Jr., Bartell L. S. J. Chem. Phys., 1968, 48, 2466.
14. Seppelt K., Lentz D. Progr. Inorg. Chem., 1982, 29, 172.
15. Jacob E. et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, 427, 7.
16. Christe K. O. et al. Inorg. Chem., 1968, 7, 626.
17. Lawton S. L., Jacobson R. A. Ibid., 1966, 5, 743.
18. Adams C. J., Downs A. J. Chem. Commun., 1970, 1699.
19. Poore M. C., Russell D. R. Ibid., 1971, 18.
20. Lawton S. L. et al. Ibid., 1974, 13, 135.
21. Shannon R. D. Acta Crystallogr., 1976, A32, 751.
22. Kepert D. L. Progr. Inorg. Chem., 1977, 23, 1.
23. Burbank R., Jones G. R. J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 43.
24. Buchler A. et al. Ibid., 1964, 86, 4544.
25. Calder V. et al. J. Chem. Phys., 1969, 51, 2093.
26. Drago R. S. J. Chem. Educ., 1973, 50, 244.
27. Gillespie R. J. Ibid., 1974, 51, 36.
28. Muetterties E. L., Guggenberger L. J. J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 1748.
29. Грей Г. Электроны и химическая связь/Пер. с англ. М., Мир, 1967.
30. Roualt M. Ann. Phys., 1940, 14, 78.
31. Bent H. A. Chem. Rev., 1961, 61, 275.
32. Van Der Voorn P. C., Drago R. S. J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3255.
33. Huheey J. E. Inorg. Chem., 1981, 20, 4033.
34. Ito T., Sakurai T. Acta Crystallogr., 1973, B29, 1594.
35. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
36. Akeroyd F. M. J. Chem. Educ., 1982, 59, 371.
37. Drago R. S. Physical Methods of Inorganic Chemistry. N. Y., Van Nostrand — Reinhold, 1965.
38. Hill H. O., Day P. Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. N. Y., Wiley (Interscience), 1968.

39. *Jolly W. L.* The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1970.
40. *Драго Р.* Физические методы в химии/Пер. с англ. М. Мир, 1981.
41. *Beattie I. R.* Chem. Soc. Rev., 1975, 4, 107.
42. *Lambert J. B.* Topics Stereochem., 1971, 6, 19.
43. *Berry R. S.* Rev. Mod. Phys., 1960, 32, 447.
44. *Tobe M. L.* Inorganic Reaction Mechanisms. London, Thomas Nelson and Sons, 1972.

#### К разделу 7

1. *Ladd M. F. C.* Structure and Bonding in Inorganic Chemistry. Chichester, Ellis Horwood, 1979.
2. Noble Gas Compounds. Ed. by H. H. Hyman, Chicago, University Press, 1963.
3. *Bondi A. J.* Phys. Chem., 1964, 68, 441.
4. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Spec. Publ. № 11 and 18. London, The Chemical Society, 1958—1965.
5. *Allen L. C., Huheey J. E. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, 1523.
6. *Slater J. C. J.* Chem. Phys., 1964, 41, 3199.
7. *Allinger N. L. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1199.
8. *Cook G. A.* Argon, Helium and the Rare Gases. N. Y., Wiley (Interscience), 1961.
9. *Cotton F. A., Richardson D. C.* Inorg. Chem., 1966, 5, 1851.
10. *Dahl L. F. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 1655.
11. *Kilbourn B. T., Powell H. M. J.* Chem. Soc., A, 1970, 1688.
12. *Schomaker V., Stevenson D. P. J.* Am. Chem. Soc., 1941, 63, 37.
13. *Wells A. F. J.* Chem. Soc., 1949, 55.
14. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
15. *Jaffé H. H. J.* Chem. Educ., 1963, 40, 649.
16. *Davies M.* Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behavior. N. Y., Pergamon, Elmsford, 1965.
17. *Hamilton W. C., Ibers J. A.* Hydrogen Bonding in Solids. N. Y., W. A. Benjamin, 1968.
18. *Pimentel G. C., McClellan A. L.* The Hydrogen Bond. San Francisco, Freeman, 1969.
19. *Joesten M. D., Schaad L. J.* Hydrogen Bonding. N. Y., Dekker, 1974.
20. *Schuster P. et al.* The Hydrogen Bond. Vols. 1—3. Amsterdam, North-Holland, 1976.
21. *Kollman P. A., Allen L. C.* Chem. Rev., 1972, 72, 283.
22. *Kollman P. A.* Appl. Electr. Struct. Theory, 1977, 4, 109.
23. *Joesten M. D. J.* Chem. Educ., 1982, 59, 362.
24. *Williams J. M., Schneemeyer L. F. J.* Am. Chem. Soc., 1973, 95, 5780.
25. *Green R. D.* Hydrogen Bonding by C—H Group. N. Y., Wiley, 1974.
26. *Mueller-Westerhoff U. T. J.* Am. Chem. Soc., 1981, 103, 7678.
27. *Harrell S. A., McDaniel D. H.* Ibid., 1964, 86, 4497.
28. *Kollman P. A., Allen L. C.* Ibid., 1970, 92, 6101.
29. *Noble P. N., Kortzeborn R. N. J.* Chem. Phys., 1970, 52, 5375.
30. *Dixon H. P. et al.* Ibid., 1972, 57, 4388.
31. *Coulson C. A.* Research, 1957, 10, 149.
32. *Van Duijneveldt-van de Ridt J. G. C. M., Van Duijneveldt F. B.* Theor. Chim. Acta, 1970, 19, 83.
33. *Morokuma K. J.* Chem. Phys., 1971, 55, 1236.
34. *Kollman P. A., Allen L. C.* Theor. Chim. Acta, 1970, 18, 399.
35. *Allen L. C. J.* Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6921.
36. *Novak A.* Struct. Bond., 1974, 18, 177.
37. *Speakman J. C.* Ibid., 1972, 12, 141.
38. *Hamilton W. C.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1962, 13, 19.
39. *Chidambaram R., Sikka S. K.* Chem. Phys. Letters, 1968, 2, 162.
40. Hydrogen Bonding. Ed. by D. Hadzi N. Y., Pergamon, Elmsford, 1959.
41. *Evans W. G. et al.* Inorg. Chem., 1968, 7, 1746.

42. *Wells A. G.* Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
43. *Jeffrey G. A.* Acc. Chem. Res., 1969, 2, 344.
44. *Jeffrey G. A., McMullan R. K.* Progr. Inorg. Chem., 1967, 8, 43.
45. *Hagan M. M.* Clathrate Inclusion Compounds. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1962.
46. *Jeffrey G. A., Mak T. C. W.* Science, 1965, 149, 178.
47. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The Solubility of Non-electrolytes. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1950.
48. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte Solutions. 2nd rev. ed., London, Butterworths, 1959.
49. *Barrow G.* Physical Chemistry. N. Y., McGraw-Hill, 1961.
50. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии/Пер. с англ. М., Мир, 1985.
51. *Morris D. F. C.* Struct. Bonding, 1968, 4, 63.
52. *Morris D. F. C.* Ibid., 1969, 6, 157.
53. *Basolo F.* Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 213.
54. *McDaniel D. H.* Ann. Rep. Inorg. Gen. Synth., 1973, 293.

#### К разделу 8

1. *Bronsted J. N.* Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1923, 42, 718.
2. *Lowry T. M.* Chem. Ind. (London), 1923, 42, 43.
3. *Lux H. Z.* Electrochem., 1939, 45, 303.
4. *Flood H., Förland T.* Acta Chem. Scand., 1947, 1, 592.
5. *Flood H., Förland T.* Ibid., 1947, 1, 781.
6. *Flood H., Förland T., Roald B.* Ibid., 1947, 1, 790.
7. *Jander J., Lafrenze C.* Ionizing Solvents. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1970.
8. *Audrieth L. F., Kleinberg J.* Non-aqueous Solvents. N. Y., Wiley, 1953.
9. *Franklin E. C.* The Nitrogen System of Compounds. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1935.
10. *Gutmann V. Z.* Anorg. Allgem. Chem., 1952, 270, 179.
11. *Gutmann V.* Monatsh. Chem., 1954, 85, 1077.
12. *Gutmann V. J.* Phys. Chem., 1959, 63, 378.
13. *Gutmann V., Baaz M.* Monatsh. Chem., 1959, 90, 729.
14. *Baaz M. et al.* Ibid., 1960, 91, 548.
15. *Meek D. W., Drago R. S. J.* Am. Chem. Soc., 1961, 83, 4322.
16. *Drago R. S., Purcell K. F.* Progr. Inorg. Chem., 1964, 6, 271.
17. *Johnson R. E., Norris T. H., Huston J. L. J.* Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3052.
18. *Johnson L. F., Norris T. H.* Ibid., 1957, 79, 1584.
19. *Norris T. H. J.* Phys. Chem., 1959, 63, 3831.
20. *Lewis G. N.* Valence and the Structure of Molecules. N. Y., The Chemical Catalogue Co., 1923.
21. *Luder W. F., Zuffanti S.* The Electronic Theory of Acids and Bases. 2nd rev. ed., N. Y., Dover, 1961.
22. *Drago R. S., Matwiyoff N. A.* Acids and Bases. Lexington, Mass., Heath, 1968.
23. *Усанович М. И.* Ж. общей химии, 1939, 9, 182.
24. *Gehlen H. Z.* Phys. Chem., 1954, 203, 125.
25. *Finston H. L., Rychman A. C.* A New View of Current Acid-Base Series. N. Y., Wiley, 1982.
26. *Moeller T.* Inorganic Chemistry, A Modern Introduction. N. Y., Wiley, 1982.
27. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
28. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part II, Inorganic Ligands. London, The Chemical Society, 1958.
29. *Полинг Л.* Общая химия/Пер. с англ. М., Мир, 1974.
30. *Levitt L. S., Widing H. F.* Chem. Ind., 1974, 781.
31. *Filgueiras C. A. L., Huheey J. E. J.* Org. Chem., 1976, 41, 49.
32. Gas Phase Chemistry, Vol. 2. M. T. Bowers, ed., N. Y., Academic, 1979.
33. *Waddington T. C.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1959, 1, 157.



34. Jolly W. L., Hendrickson D. N. J. Am. Chem. Soc., 1970, **92**, 1863.
35. Dixon D. A. et al., Inorg. Chem., 1972, **11**, 1972.
36. Schmulbach C. D., Drago R. S. J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**, 4484.
37. Drago R. S. et al. Ibid., 1961, **83**, 3572.
38. Drago R. S., Parr L. B., Chambertain C. S. Ibid., 1977, **99**, 3203.
39. Kroeger M. K., Drago R. S. Ibid., 1981, **103**, 3250.
40. Evans R. S., Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, **32**, 777.
41. Evans R. S., Huheey J. E. Chem. Phys. Lett., 1973, **19**, 144.
42. Gutmann V. Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. N. Y., Plenum, 1978.
43. Irving H., Williams R. J. P. J. Chem. Soc., 1953, 3192.
44. Ahrland S., Chait J., Davies N. R. Quart. Rev. Chem. Soc., 1958, **12**, 265.
45. Schwarzenbach G. Experientia Suppl., 1956, **5**, 162.
46. Pearson R. G. J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**, 3533.
47. Pearson R. G. J. Chem. Educ., 1968, **45**, 643.
48. Schwarzenbach G., Schellenberg M. Helv. Chim. Acta, 1965, **48**, 28.
49. Sigel H., McCormick D. B. Acc. Chem. Res., 1970, **3**, 201.
50. Jørgensen C. K. Inorg. Chem., 1964, **3**, 1201.
51. Chait J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, **8**, 515.
52. Mulliken R. S. J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 885.
53. Pitzer K. S. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1735.
54. Klopman G. J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, 223.
55. Pearson R. G. Chem. Commun., 1968, 65.
56. Huheey J. E., Evans R. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, **32**, 383.
57. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., N. Y., Cornell University Press, Ithaca, 1960.
58. Pitzer K. S. J. Am. Chem. Soc., 1947, **70**, 2140.
59. Politzer P. Inorg. Chem., 1977, **16**, 3350.
60. Huheey J. E., Evans R. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, **32**, 777.

#### К разделу 9

1. Audrieth L. F., Kleinberg J. Non-Aqueous Solvents. N. Y., Wiley, 1953.
2. Waddington T. C. Non-Aqueous Solvents. N. Y., Appleton, 1969.
3. Jander J., Lafrenze C. Ionizing Solvents. N. Y., Wiley, 1970.
4. Charlot G., Tremillon B. Chemical Reaction in Solvents and Melts. P. J. J. Harvey, transl., Elmsford, N. Y., Pergamon, 1969.
5. Jolly W. L. Metal-Ammonia Solutions. Stroudsburg, Pa., Dowden, Hutchinson and Ross, 1972.
6. Edwards P. P. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1982, **25**, 135.
7. Edwards P. P., Sienko M. J. J. Am. Chem. Soc., 1981, **103**, 2967.
8. Dye J. L., DeBacker M. G., Nicely V. A. Ibid., 1970, **92**, 5226.
9. Survey of Progress in Chemistry. A. F. Scott, ed., N. Y., Academic Press, 1969.
10. Issa D., Dye J. L. J. Am. Chem. Soc., 1982, **104**, 3781.
11. Non-Aqueous Solvent Systems. T. C. Waddington, ed., N. Y., Academic Press, 1965.
12. The Chemistry of Non-Aqueous Solvents. J. J. Lagowski, ed., N. Y., Academic Press, 1967.
13. Olah G. A., Shen J. J. Am. Chem. Soc., 1973, **95**, 3582.
14. Calves J.-Y., Gillespie R. J. Ibid., 1977, **99**, 1788.
15. Gutmann V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. N. Y., Springer, 1968.
16. Gutmann V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. N. Y., Plenum, 1978.
17. Gutmann V. Chimia, 1977, **31**, 1.
18. Drago R. S. et al., J. Am. Chem. Soc., 1971, **93**, 6014.
19. Gutmann V. Halogen Chemistry. N. Y., Academic Press, 1967.
20. Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, **24**, 1011.
21. Molten Salt Chemistry. M. Blander, ed., Wiley (Interscience), N. Y., 1964.
22. Bloom H. The Chemistry of Molten Salts. N. Y., Benjamin, 1967.

23. Holliday A. K., Massey A. G. Inorganic Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Elmsford, N. Y., Pergamon, 1965.
24. Fused Salts. B. R. Sundheim, ed., N. Y., McGraw-Hill, 1964.
25. Brough B. J. et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, **30**, 2870.
26. Topol L. E. et al. J. Phys. Chem., 1966, **70**, 2857.
27. Zambonin P. G., Jordan J. J. Am. Chem. Soc., 1969, **91**, 2225.
28. Inorganic Compounds with Unusual Properties. Advances in Chemistry Series № 150, R. B. King, ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1976.
29. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том I, полутом 2/Пер. с англ. М., ВИНТИ, 1979.
30. Дей М., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия/Пер. с англ. М., Химия, 1976.
31. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах/ Пер. с англ. М., Издательский центр, 1954.
32. Habashi F. Chem. Eng. News, Feb. 8, 1982, 46.
33. Jolly W. L. J. Chem. Educ., 1956, **33**, 512.

#### К разделу 10

1. Kauffman G. B. J. Chem. Educ., 1959, **36**, 521.
2. Classics in Coordination Chemistry, Part 1: The Selected Papers of Alfred Werner; Part 2: Selected Papers (1798—1899). N. Y., Dover, 1968—1976.
3. Werner A. Z. Anorg. Chem., 1893, **3**, 267.
4. Werner A., Miolati A. Z. Phys. Chem., 1893, **12**, 35.
5. Werner A., Miolati A. Ibid., 1894, **14**, 506.
6. Chugaev L. A., Vladimirov N. Compt. Rend., 1915, **160**, 840.
7. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
8. Gould E. S. Inorganic Reactions and Structure. N. Y., Holt, Rinehart and Winston, 1956.
9. Saito Y. Inorganic Molecular Dissymmetry. Berlin, Springer-Verlag, 1979.
10. Bethe H. Ann. Physik, 1929, [5], **3**, 135.
11. Van Vleck J. H. Phys. Rev., 1932, **41**, 208.
12. Van Vleck J. H. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 807.
13. Perlmutter-Hayman B. J. Chem. Educ., 1969, **46**, 428.
14. Hartman H. et al., Z. anorg. allg. Chem., 1956, **284**, 153.
15. Moffitt W. et al. Mol. Phys., 1959, **2**, 109.
16. Orgel L. E. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1819.
17. Griffith J. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, **2**, 229.
18. Carlin R. L., van Duijneveldt A. J. Magnetic Properties of Transition Metal Compounds. N. Y., Springer-Verlag, 1977.
19. Cambi L. et al. Atti Accad. Naz. Lincei, 1932, **15**, 329.
20. Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G. Some Aspects of Crystal Field Theory. N. Y., Harper and Row, 1965.
21. Ballhausen C. J. Introduction to Ligand Field Theory. N. Y., McGraw-Hill, 1962.
22. Schläfer H. L. Z. Physik. Chem. (Frankfurt am Main), 1957, **11**, 65.
23. Jørgensen C. K. Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Elmsford, N. Y., Pergamon, 1962.
24. Shimura Y., Tsuchida R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, 311.
25. Jørgensen C. K. Oxidation Numbers and Oxidation States. N. Y., Springer, 1969.
26. George P., McClure D. S. Progr. Inorg. Chem., 1959, **1**, 381.
27. Rock P. A. Inorg. Chem., 1968, **7**, 837.
28. Drickamer H. G. Solid State Physics. 1965, **17**, 1.
29. Navrotsky A., Kleppa O. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, **30**, 479.
30. McClure D. S. J. Phys. Chem. Solids, 1957, **3**, 311.
31. Dunitz J. D., Orgel L. E. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1960, **2**, 1.
32. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 3rd ed., London, Oxford University Press, 1962.
33. Fused Salts. B. R. Sundheim, ed., N. Y., McGraw-Hill, 1964.

34. Jahn H. A., Teller E. Proc. Roy. Soc., 1937, A161, 220.
35. Jahn H. A. Ibid., 1938, A164, 117.
36. Orgel L. E. An Introduction to Transition-Metal Chemistry. 2nd ed., N. Y., Wiley, 1966.
37. Burdett J. K. Inorg. Chem., 1981, 20, 1959.
38. Tislter T., Vaughan P. A. Ibid., 1967, 6, 126.
39. Davis T. S. et al., Ibid., 1968, 7, 1994.
40. Pratt J. M., Williams R. J. P. J. Chem. Soc., A, 1967, 1291.
41. Phillips C. S. G., Williams R. J. P. Inorganic Chemistry. Oxford, University Press, 1965.
42. Bjerrum J., Nielson E. J. Acta Chem. Scand., 1948, 2, 297.
43. Gordon G., Birdwhistell R. K. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3567.
44. Joesten M. D. et al. Ibid., 1968, 90, 5623.
45. Veidis M. V. et al. Ibid., 1969, 91, 1859.
46. Abragam A., Pryce M. H. L. Proc. Roy. Soc., 1951, A206, 164.
47. Koch R. C. et al. J. Chem. Phys., 1973, 59, 6312.
48. Takagi S. et al. Acta Crystallogr., 1976, B32, 326.
49. Joesten M. D. et al. Inorg. Chem., 1977, 11, 2680.
50. Englman R. The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals. London, Wiley (Interscience), 1972.
51. Bersuker I. B. Coord. Chem. Rev., 1975, 14, 357.
52. Belford R. L. et al. J. Chem. Phys., 1957, 26, 1165.
53. Koyama H. et al. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., 1953, 4, 43.
54. Zuckerman J. J. J. Chem. Educ., 1965, 42, 315.
55. Krishnamurthy R., Schaap W. B. Ibid., 1969, 46, 799.
56. Owen J. Disc. Faraday Soc., 1955, 19, 132.
57. Caarington A., MacLachlan A. D. Introduction to Magnetic Resonance. N. Y., Harper and Row, 1967.
58. Bethe H. Ann. Physik, 1929, 3, 133.
59. Cotton F. A. Chemical Applications Group Theory. 2nd ed., N. Y., Wiley (Interscience), 1970.
60. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. N. Y., Wiley (Interscience), 1966.
61. Kettle S. F. A. J. Chem. Educ., 1966, 43, 652.
62. Burdett J. K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1978, 21, 113.
63. Burdett J. K. Molecular Shapes. N. Y., Wiley, 1980.
64. DeKock R. L., Gray H. B. Chemical Structure and Bonding. Menlo Park, Calif., Benjamin — Cummings, 1980.
65. Cotton F. A. J. Chem. Educ., 1964, 41, 466.
66. Fenske R. F. Progr. Inorg. Chem., 1976, 21, 179.
67. Gerloch M. Struct. Bond., 1981, 46, 1.
68. Van Vleck J. H., Sherman A. Rev. Modern. Phys., 1935, 7, 167.
69. Abel E. W. et al., J. Chem. Soc., 1959, 2325.
70. Cotton F. A., Kraihanzel C. S. J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 4432.
71. Burdett J. K. et al., Inorg. Chem. 1978, 17, 948.
72. Cotton F. A., Wilkinson G. W. Advanced Inorganic Chemistry. 4th ed. N. Y., Wiley, 1980.
73. Graham W. A. G. Inorg. Chem., 1968, 7, 315.
74. Timney J. A. Ibid., 1979, 18, 2502.
75. Blizzard A. C., Santry D. P. Chem. Commun., 1970, 87.
76. Juan C., Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., 1962, 37, 2198.
77. Muller N., Pritchard D. E. Ibid., 1959, 31, 1471.
78. Grant D. M., Litchman W. M. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3994.
79. Huheey J. E. J. Chem. Phys., 1966, 45, 405.
80. Grim S. O. et al., Inorg. Chem., 1967, 6, 1133.
81. Grim S. O., Wheatland D. A. Ibid., 1969, 8, 1716.
82. Grim S. O., Ference R. A. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1966, 2, 205.
83. Feltham R. D., Brant P. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 641.
84. Plastas H. J. et al. Ibid., 1969, 91, 4324.
85. Preston H. S. et al., Inorg. Chem., 1972, 11, 161.
86. Lever A. B. P. J. Chem. Educ., 1968, 45, 711.

87. Sutton D. Electronic Spectra of Transition Metal Complexes. N. Y., McGraw-Hill, 1968.
88. König E. Inorg. Chem., 1971, 10, 2632.
89. Ferguson J. Progr. Inorg. Chem., 1970, 12, 159.
90. Orgel L. E. J. Chem. Phys., 1955, 23, 1004.
91. Tanabe Y., Sugano S. J. Phys. Soc. Japan, 1954, 766.
92. Cotton F. A., Meyers M. D. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5023.
93. Mead A. Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 1052.
94. Atkins P. W. Physical Chemistry. 2nd ed., San Francisco, Freeman, 1982.
95. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов/Пер. с англ. М., Издательство, 1948.
96. Дей М., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия/Пер. с англ. М., Химия, 1976.
97. Karplus M., Porter R. N. Atoms and Molecules. N. Y., Benjamin, 1970.
98. Brill T. B. Light, Its Interaction with Art and Antiquities. N. Y., Plenum, 1980.
99. McGlynn S. P. et al., Chem. Rev., 1981, 81, 475.

#### К разделу 11

1. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., London, Oxford University Press, 1975.
2. Orgel L. E. J. Chem. Soc., 1958, 4186.
3. Fisher K. J., Drago R. S. Inorg. Chem., 1975, 14, 2804.
4. Etlar P. G., Corfield P. W. R. Chem. Commun., 1971, 105.
5. Etlar P. G. et al., Coordin. Chem. Rev., 1977, 24, 1.
6. Favas M. C., Kepert D. L. Progr. Inorg. Chem., 1980, 27, 325.
7. Reisner G. M. et al. Inorg. Chem., 1978, 17, 783.
8. Korp J. D., Bernal I. J. Organometal. Chem., 1981, 220, 355.
9. Mills W. H., Quibell T. H. H. J. Chem. Soc., 1935, 839.
10. Lidstone A. G., Mills W. H. Ibid., 1939, 1754.
11. Giampolini M., Speroni G. P. Inorg. Chem., 1966, 5, 45.
12. Essays in Coordination Chemistry. W. Schneider et al., eds., Basel, Birkhäuser Verlag, 1964.
13. Sacconi L. Pure Appl. Chem., 1968, 17, 95.
14. Furlani C. Coordin. Chem. Rev., 1968, 3, 141.
15. Raymond K. N. et al. Inorg. Chem., 1968, 7, 1111.
16. Gillespie R. J. J. Chem. Soc., 1963, 4672.
17. Meek D. W., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1970, 9, 465.
18. Long T. V. et al. Ibid., 1970, 9, 459.
19. Stevenson D. L., Dahl L. F. J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 3424.
20. Stalnick J. K., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1969, 8, 1084.
21. Raymond K. N., Corfield P. W. R. Ibid., 1968, 7, 1362.
22. Terzis A. et al. Ibid., 1970, 9, 2415.
23. Rossi A. R., Hoffmann R. Ibid., 1975, 14, 365.
24. Stalnick J. K. Ibid., 1973, 12, 1668.
25. DiVaira M., Orioli P. L. Ibid., 1967, 6, 955.
26. Andretti G. D. et al. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4112.
27. Sime R. J. et al. Inorg. Chem., 1971, 10, 537.
28. Bigoli F. et al. Chem. Commun., 1970, 120.
29. Kerr C. S. et al. J. Coord. Chem., 1981, 11, 111.
30. Giampolini M. Struct. Bonding, 1969, 6, 52.
31. Bernal I. et al. J. Cryst. Mol. Struct., 1974, 4, 43.
32. Clearfield A. et al. J. Coordin. Chem., 1977, 6, 227.
33. King R. B., Reimann R. H. Inorg. Chem., 1976, 15, 179.
34. Bernal I. et al. Ibid., 1978, 17, 382.
35. Reisner G. M. et al. Chem. Commun., 1978, 691.
36. Kepert D. L. Progr. Inorg. Chem., 1977, 23, 1.
37. Jensen K. A. et al. Acta Chem. Scand., 1963, 17, 1126.
38. Fowles G. W. A., Greene P. T. Chem. Commun., 1966, 784.
39. Guggenberger L. J., Jacobson R. A. Inorg. Chem., 1968, 7, 2257.

40. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов/Пер. с англ. М., Мир, 1964.
41. *Eisenberg R., Ibers J. A.* Inorg. Chem., 1966, 5, 411.
42. *Smith A. E. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 5798.
43. *Eisenberg R. et al.* Ibid., 1966, 88, 2874.
44. *Eisenberg R., Gray H. B.* Inorg. Chem., 1967, 6, 1849.
45. *Stiefel E. I. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 3353.
46. *Bennett M. J. et al.* Ibid., 1973, 95, 7504.
47. *Schrauzer G. N., Mayweg V. P.* Ibid., 1966, 88, 3235.
48. *McCleverty J. A.* Progr. Inorg. Chem., 1968, 10, 49.
49. *Schrauzer G. N.* Trans. Metal. Chem., 1968, 4, 299.
50. *Eisenberg R.* Progr. Inorg. Chem., 1970, 12, 295.
51. *Coucouvanis D.* Ibid., 1980, 27, 223.
52. *Bertrand J. A. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 2394.
53. *Gillum W. O. et al.* Chem. Commun., 1969, 843.
54. *Gillum W. O. et al.* Inorg. Chem., 1970, 9, 1825.
55. *Wentworth R. A. D.* Coord. Chem. Rev., 1972/73, 9, 171.
56. *Fleischer E. B. et al.* Inorg. Chem., 1972, 11, 2775.
57. *Hoffmann R. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 2484.
58. *Saito Y.* Inorganic Molecular Dissymmetry. Berlin, Springer-Verlag, 1979.
59. *Hagel R. B., Druding L. F.* Inorg. Chem., 1970, 9, 1496.
60. *Quagliano J. V., Vallerino L. M.* Coordination Chemistry. Heath, Lexington, Mass., 1969.
61. *Bailar J. C. Jr.* J. Chem. Educ., 1957, 34, 626.
62. *Bennett W. E.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1325.
63. *Douglas B. E., McDaniel D. H.* Concepts and Models of Inorganic Chemistry. Blaisdell, Waltham, Mass., 1965.
64. *Kennedy B. A. et al.* Inorg. Chem., 1964, 3, 265.
65. *Крисовой И. В. Ж.* структ. химии, 1965, 6, 322.
66. Химия координационных соединений/Пер. с англ. М., Издательский центр, 1960.
67. Preparative Inorganic Reactions. W. M. Jolly, ed., N. Y., Wiley (Interscience), 1964.
68. Coordination Chemistry. S. Kirschner ed., N. Y., Plenum Press, 1969.
69. *Garbett K., Gillard R. D. J.* Chem. Soc., A, 1966, 802.
70. *Piper T. S. J.* Am. Chem. Soc., 1961, 83, 3908.
71. *Bijvoet J. M.* Endeavour, 1955, 14, 71.
72. Physical Methods of Advanced Inorganic Chemistry. H. A. O. Hill and P. Day, eds., N. Y., Wiley (Interscience), 1968.
73. *Драго Р.* Физические методы в химии/Пер. с англ. М., Мир, 1981.
74. *Gillard R. D.* Progr. Inorg. Chem., 1966, 7, 215.
75. *Shimura Y.* Bull. Chem. Soc. (Japan), 1958, 31, 311.
76. *Corey E. J., Bailar J. C. Jr.* J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2620.
77. *Hawkins C. J.* Absolute Configuration of Metal Complexes. N. Y., Wiley, 1971.
78. Topics Stereochemistry. Vol. 12. G. L. Geoffroy ed., N. Y., Wiley, 1981.
79. *Burdett J. K. et al.* Inorg. Chem., 1978, 17, 2553.
80. *Robertson B. E.* Ibid., 1977, 16, 2735.
81. *Favas M. C., Kepert D. L.* Progr. Inorg. Chem., 1981, 28, 309.
82. *Abrahams S. C. et al.* Inorg. Chem., 1964, 3, 558.
83. *Jelenic I. et al.* Acta Crystallogr., 1964, 17, 758.
84. *Al-Karaghoulis A. R., Wood J. S.* Chem. Commun., 1970, 135.
85. *Beineke T. A., Delgado J.* Inorg. Chem., 1968, 1, 715.
86. *Adell B. Z.* Inorg. Chem., 1944, 252, 272.
87. *Murmann R. K., Taube H. J.* Am. Chem. Soc., 1956, 78, 4886.
88. *Burmeister J. L.* Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 225.
89. *Basolo F., Hamaker G. S. J.* Am. Chem. Soc., 1964, 82, 1001.
90. *Turco A., Pecile C.* Nature, 1961, 191, 66.
91. *Burmeister J. L., Basolo F.* Inorg. Chem., 1964, 3, 1587.
92. *Burmeister J. L., DeStefano N. J.* Chem. Commun., 1970, 1698.
93. *Meek D. W. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5351.
94. *Burmeister J. L. et al.* Ibid., 1969, 91, 44.
95. *Burmeister J. L., DeStefano N. J.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1546.
96. *Burmeister J. L., Lim J. C.* Chem. Commun., 1969, 1154.
97. *Palenik G. J. et al.* Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1974, 10, 125.
98. *Huheey J. E., Grim S. O.* Ibid., 1974, 10, 973.
99. *Jørgensen C. K.* Inorg. Chem., 1964, 3, 1201.
100. *DeStefano N. J., Burmeister J. L.* Ibid., 1971, 10, 998.
101. *Pearson R. G.* Ibid., 1973, 12, 712.
102. *Burmeister J. L.* The Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives. A. A. Newman, ed. N. Y., Academic Press, 1975.
103. *Nelson N. J. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5173.
104. *Burmeister J. L. et al.* Inorg. Chem., 1969, 8, 170.
105. *Shriver D. F.* Struct. Bonding, 1966, 1, 32.
106. *Buser H. J. et al.* Inorg. Chem., 1977, 16, 2704.
107. *Bonnette A. K. Jr., Allen J. F.* Ibid., 1971, 10, 1613.
108. *Cosgrove J. G. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 1083.
109. *Robinette R., Collins R. L. J.* Coord. Chem., 1974, 3, 333.
110. *Shriver D. F. et al.* Inorg. Chem., 1965, 4, 725.
111. *Chatt J., Wilkins R. G. J.* Chem. Soc., 1956, 525.
112. *Holm R. H.* Acc. Chem. Res., 1969, 2, 307.
113. *Browning M. C. et al.* J. Chem. Soc., 1962, 693.
114. *Myers R. T.* Inorg. Chem., 1978, 17, 952.
115. *King R. B. J.* Coord. Chem., 1971, 1, 67.
116. *Bright D., Truter M. R.* Nature, 1970, 225, 176.
117. *Pedersen C. J. J.* Am. Chem. Soc., 1967, 89, 7017.
118. *Pedersen C. J.* Ibid., 1970, 92, 391.
119. *Frensdorff H. K.* Ibid., 1971, 93, 600.
120. *Dye J. L.* Ibid., 1970, 92, 5226.
121. *Knecht J. et al.* Chem. Commun., 1978, 905.
122. *Peer W. J., Lagowski J. J.* J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 6280.
123. *Bond A. J. et al.* Ibid., 1978, 100, 7768.
124. *Busse B., Weil K. G.* Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 1979, 18, 629.
125. *Dye J. L. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 7203.
126. *Van Eck B. et al.* Inorg. Chem., 1982, 21, 1966.
127. *Katovic V., Taylor L. T., Busch D. H. J.* Am. Chem. Soc., 1969, 91, 2122.
128. *Tasker P. A., Fleischer E. B.* Ibid., 1970, 92, 7072.
129. *Boston D. R., Rose N. J.* Ibid., 1968, 90, 6859.
130. *Busch D. H.* Rec. Chem. Progr., 1964, 25, 107.
131. *Lehn J. M. et al.* Chem. Commun., 1970, 1055.
132. *Chock P. B., Titus F. O.* Progr. Inorg. Chem., 1973, 18, 287.
133. *Lehn J. M., Sauvage J. P. J.* Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6700.
134. Progress in Macrocyclic Chemistry. Vol. 2. N. Y., Wiley, 1981.
135. *Gokel G. W., Korzeniowski S. H.* Macrocyclic Polyether Syntheses. Heidelberg, Springer Verlag, 1982.
136. *Черняев И. И.* Изв. Ин-та платины, 1926, 4, 213.
137. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. М. — Л., Химия, 1966.
138. *Гельман А. Д., Карандашева Е. Ф., Эссен Л. Н.* ДАН СССР, 1948, 63, 37.
139. *Pidcock A. et al.* J. Chem. Soc., A, 1966, 1707.
140. *Basolo F., Pearson R. G.* Progr. Inorg. Chem., 1962, 4, 381.
141. *Гринберг А. А.* Acta Physicochim. U. R. S. S., 1935, 5, 573.
142. *Некрасов Б. В. Ж.* общей химии, 1937, 7, 1594.
143. *Wunderlich J. A., Mellor D. P.* Acta Crystallogr., 1955, 8, 57.
144. *Alderman P. R. H. et al.* Ibid., 1960, 13, 149.
145. *Basolo F. et al.* J. Chem. Soc., 1961, 2207.
146. *Langford C. H., Cray H. B.* Ligand Substitution Processes. N. Y., Benjamin, 1965.
147. *Сыркин Я. К.* Известия АН СССР, Отд. хим. наук, 1948, 69.
148. *Venanzi L. M.* Chem. Brit., 1968, 4, 162.
149. *Tobias R. S.* Inorg. Chem., 1970, 9, 1296.
150. *Cardwell H. M. E.* Chem. Ind. (London) 1955, 422.
151. *Chatt J. et al.* J. Chem. Soc., 1955, 4456.

152. *Orgel L. F. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1956, 2, 137.
153. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций/Пер. с англ. М., Мир, 1971.
154. *Wilkins R. G.* The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes. Boston, Allyn and Bacon, 1974.
155. *Taube H.* Chem. Rev., 1952, 50, 69.
156. Coordination Chemistry. Vol. 2. A. E. Martell, ed., ACS Monograph No. 174, Washington, D. C., 1978.
157. *Gray H. B., Langford C. H.* Chem. Eng. News, April 1, 1968, p. 68.
158. *Benson D.* Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution N. Y., McGraw-Hill, 1968.
159. *Pratt J. M., Thorp R. G.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1969, 12, 375.
160. *King R. B.* Transition Metal-Organometallic Chemistry. N. Y., Academic Press, 1969.
161. *Cooper J. N. et al.* Inorg. Chem., 1980, 19, 2265.
162. *Basolo F. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2676.
163. *Pearson R. G., Basolo F.* Ibid., 1956, 78, 4878.
164. *Pearson R. G. et al.* Ibid., 1960, 82, 4434.
165. *Tobe M. L.* Acc. Chem. Res., 1970, 3, 377.
166. *Taube H.* Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution. N. Y., Academic, 1970.
167. *Haim A.* Acc. Chem. Res., 1975, 8, 264.
168. *Marcus R. A.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, 15, 155.
169. *Chaffee E., Edwards J. O.* Progr. Inorg. Chem., 1970, 13, 205.
170. *Shea C., Haim A.* J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3055.
171. *Grossman B., Haim A.* Ibid., 1970, 92, 4835.
172. *Adamson A. W., Fleischauer P. D.* Concepts of Inorganic Photochemistry. N. Y., Wiley, 1975.
173. Inorganic and Organometallic Chemistry. M. S. Wrighton ed., ACS Adv. Chem. Ser. No. 168, Washington, D. C., 1978.
174. *Ellis A. B. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 2848.
175. *Grätzel M.* Acc. Chem. Res., 1981, 14, 376.
176. *Kiwi J., Kalyanasundaram K., Grätzel M.* Struct. Bond., 1982, 49, 37.
177. *Huonghong D. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2977.
178. *Grätzel M., Sullivan D.* Chem. Eng. News, July 27, 1981, p. 40.
4. Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry. G. L. Geoffroy, ed., N. Y., Wiley, 1981.
5. *Wade K.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 18, 1.
6. *Ford T. A. et al.* Inorg. Chem., 1976, 15, 1666.
7. *Cotton F. A., Monchamp R. R.* J. Chem. Soc., 1960, 533.
8. *Корольков Д. В., Миснер X., Овчинников К. В.* Ж. структ. химии, 1972, 14, 717.
9. *Hileman J. C.* Prep. Inorg. Reactions, 1964, 1, 77.
10. *Eady C. R. et al.* J. Organometal. Chem., 1972, 37, C39.
11. *Mason R., Thomas K. M., Mingos D. M. J.* Am. Chem. Soc., 1973, 95, 3802.
12. *McPartlin M. et al.* Chem. Commun., 1976, 883.
13. *Cotton F. A.* Progr. Inorg. Chem., 1975, 21, 1.
14. *Longoni G. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 5034.
15. *Corey E. R. et al.* Ibid., 1963, 85, 1202.
16. *Chini P.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1206.
17. *Albano V. G.* Chem. Commun., 1975, 859.
18. *Muetterties E. L.* Science, 1977, 196, 839.
19. *Tachikawa M., Muetterties E. L.* Progr. Inorg. Chem., 1981, 28, 203.
20. *Vidal J. L.* Inorg. Chem., 1981, 20, 243.
21. *Ellis J. E., Faltynek R. A.* Chem. Commun., 1975, 966.
22. *Behrens H.* Adv. Organometal. Chem., 1980, 18, 1.
23. *Ellis J. E. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3605.
24. *King R. B.* Acc. Chem. Res., 1970, 3, 417.
25. *Cooke M. P.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6080.
26. *Collman J. P., Hoffman N. W.* Ibid., 1973, 95, 2689.
27. *La Placa S. J. et al.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1928.
28. *Darensbourg M. Y., Deaton J. C.* Inorg. Chem., 1981, 20, 1644.
29. *Handy L. B. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 7312.
30. *Love R. A.* Ibid., 1976, 98, 4491.
31. *Pannell K. H., Jackson D.* Ibid., 1976, 98, 4443.
32. *Foust A. S., Foster M. S., Dahl L. F.* Ibid., 1969, 91, 5631.
33. *Ellis J. E.* J. Chem. Educ., 1976, 53, 1.
34. *Hoffmann R.* Science, 1981, 211, 995.
35. *Halpern J.* Adv. Chem., Ser. № 70, Washington, DC, American Chemical Society, 1968.
36. *Penfold B. R.* Perspectives in Structural Chemistry, 1968, 2, 71.
37. *Griffith W. P.* Adv. Organometal. Chem., 1968, 7, 211.
38. *Hodgson D. J. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4486.
39. *Pierpont C. G. et al.* Ibid., 1970, 92, 4760.
40. *Shriver D. F.* Acc. Chem. Res., 1970, 3, 231.
41. *Sabherwal L. H., Burg A. B.* Chem. Commun., 1970, 1001.
42. *Foster M. S., Beauchamp J. L.* J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 4808.
43. *Armentrout P. et al.* Ibid., 1977, 99, 3162.
44. *Allen A. D., Senoff C. V.* Chem. Commun., 1965, 621.
45. *Allen A. D., Bottomley F.* Acc. Chem. Res., 1968, 1, 360.
46. *Murray R., Smith D. C.* Coordin. Chem. Res., 1968, 3, 429.
47. *Bottomley F., Nyburg S. C.* Acta Crystallogr., 1968, B24, 1289.
48. *Davis B. R. et al.* Inorg. Chem., 1969, 8, 2719.
49. *Darensbourg D. J.* Ibid., 1971, 10, 2399.
50. *Bancroft G. M. et al.* Chem. Commun., 1969, 585.
51. *Jonas K. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 74.
52. *Lauher J. W., Hoffmann R.* Ibid., 1976, 98, 1729.
53. *Kealy T. J., Pauson P. L.* Nature, 1951, 168, 1039.
54. *Miller S. A. et al.* J. Chem. Soc., 1952, 632.
55. *Stocum D. W. et al.* J. Chem. Educ., 1969, 46, 144.
56. *Churchill M. R., Wormald J.* Inorg. Chem., 1969, 8, 716.
57. *Palenik G. J.* Ibid., 1969, 8, 2744.
58. *Werner H., Salzer A.* Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 1972, 2, 239.
59. *Dubler E. et al.* Angew. Chem., Int. Eng. Ed. 1974, 13, 135.
60. *Cotton F. A., Takats J.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 2353.
61. *Keulen E., Jellinek F. J.* Organometal. Chem., 1966, 5, 490.

#### К разделу 12

1. *King R. B.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, 5, 905.
2. *Phillips C. S. G., Williams R. J. P.* Inorganic Chemistry. London, Oxford University Press, 1966.
3. *Coates G. E. et al.* Principles of Organometallic Chemistry. London, Methuen, 1968.
4. *Cotton F. A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. 4th ed., N. Y., Wiley (Interscience), 1980.
5. *Figgis B. N., Lewis J.* Progr. Inorg. Chem., 1964, 6, 37.
6. *Allen G. C., Warren K. D.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1902.
7. *Churchill M. R. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6518.
8. *Furlani C.* Coordin. Chem. Rev., 1968, 3, 141.
9. *Sacconi L.* Transition Metal Chem., 1968, 4, 199.
10. *Glemser O. et al.* Chem. Ber., 1966, 99, 2652.
11. *Lott A. L., Rasmussen P. G.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6502.
12. *Margerum D. W., Owens G. D.* Metal. Ions Biol. Syst., 1981, 12, 75.
13. *Sanderson R. T.* Inorganic Chemistry. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1967.
14. *Fernelius W. C., Powell W. H. J.* Chem. Educ., 1982, 59, 504.

#### К разделу 13

1. *Sidgwick N. V.* The Electronic Theory of Valency. Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1927.
2. *Bor G., Noack K. J.* Organometal. Chem., 1974, 64, 367.
3. *Bor G. et al.* Chem. Commun., 1976, 914.

62. *Haaland A. et al.* Chem. Commun., 1974, 54.
63. *Churchill M. R., Wormald J.* Inorg., Chem., 1969, 8, 1970.
64. *Cais M., Lupin M. S.* Adv. Organometal. Chem., 1970, 8, 211.
65. *Almenningen A. et al.* J. Chem. Phys., 1964, 40, 3434.
66. *Wong C. H. et al.* Acta Crystallogr., 1972, B26, 1662.
67. *Bünder W., Weiss E.* Z. Naturforsch., 1978, 33, 1235.
68. *Cotton F. A.* J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6230.
69. *Dietrich H., Dierks H.* Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 1966, 5, 899.
70. *Maitlis P. M.* Adv. Organometal. Chem., 1966, 4, 95.
71. *Weaver D. L., Tuggle R. M.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6506.
72. *Guggenberger L. J., Cramer R.* Ibid., 1972, 94, 3779.
73. *Stalick J. K., Ibers J. A.* Ibid., 1970, 92, 5333.
74. *Matthews D. A. et al.* Ibid., 1971, 93, 5945.
75. *Ricco A. J. et al.* Organometallics, 1982, 1, 94.
76. *Davies G. R. et al.* J. Chem. Soc., A, 1970, 1873.
77. *Glanville J. O. et al.* J. Organometal. Chem., 1967, 7, P9.
78. *Sly W. G.* J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 18.
79. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
80. *Bennett M. A. et al.* Inorg. Chem., 1976, 15, 97.
81. *Seyferth D.* Adv. Organometal. Chem., 1976, 14, 97.
82. *Xiang S. F. et al.* Organometallics, 1982, 1, 699.
83. *Seyferth D., Nestle M. O.* J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3320.
84. *Coates G. E. et al.* Principles of Organometallic Chemistry. London, Methuen, 1968.
85. *Pannell K. H., Crawford G. M. J.* Coord. Chem., 1973, 2, 251.
86. *Collman J. P., Hegedus L. S.* Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. Mill Valley, Calif., University Science Books, 1980.
87. *Parshall G. W.* Homogeneous Catalysis. N. Y., Wiley, 1980.
88. *Masters C.* Homogeneous Transition-Metal Catalysis. London, Chapman and Hall, 1981.
89. *Jardine F. H., Osborn J. A., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., A, 1966, 1711.
90. *Yared Y. W. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 7076.
91. *Tolman C. A.* Chem. Soc. Rev., 1972, 1, 337.
92. *Orchin M.* Acc. Chem. Res., 1981, 14, 259.
93. *Pruett R. L.* Adv. Organometal. Chem., 1979, 17, 1.
94. *Forster D.* Ibid., 1979, 17, 255.
95. *Knifton J. F.* Chem. Commun., 1981, 41.
96. *Knifton J. F. J.* Mol. Cat., 1981, 11, 91.
97. *Yoshida T. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3411.
98. *Baker F. C.* Ibid., 1980, 102, 1020.
99. *Chemical Feedstocks from Coal.* J. Falbe, ed., Wiley, N. Y., 1982.
100. *Harney B. M., Mills G. A.* Hydrocarbon Proc., 1980, 60, 67.
101. *Rao V. S. U., Gormley R. J.* Ibid., 1980, 60, 139.
102. *Rofer-DePoorter C. K.* Chem. Rev., 1981, 81, 447.
103. *Steinmetz G. R., Geoffroy G. L. J.* Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1278.
104. *Wayland B. B. et al.* Ibid., 1982, 104, 302.
105. *Bradley J. S. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 4968.
106. *Sinn H., Kaminsky W.* Adv. Organometal. Chem., 1980, 18, 99.
107. *Kochloefl K. et al.* Chem. Commun., 1977, 510.
108. *Bailar J. C. Jr.* Cat. Rev. Sci. Eng., 1974, 10, 17.
109. *Michalska Z. M., Webster D. E.* Plat. Metals Rev., 1974, 18, 65.
110. *Cotton F. A.* Acc. Chem. Res., 1968, 1, 257.
111. *Vrteze K., Van Leeuwen P. W. N. M.* Progr. Inorg. Chem., 1971, 14, 1.
112. *Muetterties E. L.* Inorg. Chem., 1965, 4, 769.
113. *Muetterties E. L.* Acc. Chem. Res., 1970, 3, 266.
114. *Carrington A., McLachlan A. D.* Introduction to Magnetic Resonance. N. Y., Harper and Row, 1967.
115. *Mueller-Westerhoff U. T. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 7678.
116. *Dagani R.* Chem. Eng. News, March 1, 1982, 23.
117. *Piper T. S., Wilkinson G. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, 104.

118. *Maslowsky E. Jr., Nakamoto K.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1108.
119. *Cotton F. A., Marks T. J.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 7281.
120. *Cotton F. A. et al.* Ibid., 1969, 91, 6598.

#### К разделу 14

1. *Aylett B. J.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1968, 2, 249.
2. *New Pathways in Inorganic Chemistry.* E. A. V. Ebsworth et al., eds. London, Cambridge University Press, 1968.
3. *Baudler M. et al.* Z. Anorg. Allg. Chem., 1972, 388, 125.
4. *Callen R. B., Fehlner T. P.* J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4122.
5. *Hohorst F. A. et al.* Ibid., 1973, 95, 3866.
6. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения/Пер. с англ. М., Издательский центр, 1962.
7. *Whan D. A.* Chem. Brit., 1981, 17, 532.
8. *Catalysis by Zeolites.* B. Imelik et al., eds. Amsterdam. Elsevier, 1980.
9. *Clark R. J. H., Cobbold D. G.* Inorg. Chem., 1978, 17, 3169.
10. *Wells A. F.* Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., London, Oxford University Press, 1975.
11. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1960.
12. *Whittingham M. S., Dines M. B.* Surv. Progr. Chem., 1980, 9, 55.
13. *Adams D. M.* Inorganic Solids. N. Y., Wiley, 1974.
14. *Forsman W. C., Mertwoy H. E.* Synth. Metals, 1980, 2, 171.
15. *Billaud D. et al.* Ibid., 1980, 2, 177.
16. *Greene R. L. et al.* Phys. Rev. Lett., 1975, 34, 577.
17. *Inorganic Compounds with Unusual Properties.* R. B. King, ed., Advances in Chemistry Series, № 150, Washington, D. C., American Chemical Society, 1976.
18. *Mikulski C. M. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 6358.
19. *Schultz A. J. et al.* Inorg. Chem., 1977, 16, 2129.
20. *Extended Linear Chain Compounds.* J. S. Miller, ed., N. Y., Plenum, 1982.
21. *Ibers J. A. et al.* Struct. Bond., 1982, 50, 3.
22. *Cruywagen J. J., Rohwer E. F. C. H.* Inorg. Chem., 1975, 14, 3136.
23. *Kepert D. L.* Ibid., 1969, 8, 1556.
24. *Pope M. T., Dale B. W.* Quart. Rev. Chem. Soc., 1968, 22, 527.
25. *Lipscomb W. N.* Inorg. Chem., 1965, 4, 132.
26. *Weiss G. Z.* Anorg. Allg. Chem., 1969, 368, 279.
27. *Pope M. T., Varga G. M. Jr.* Chem. Commun., 1966, 653.
28. *Kepert D. L.* Progr. Inorg. Chem., 1962, 4, 199.
29. *Dexter D. D., Silvertown J. V.* J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 3589.
30. *Kwak W. et al.* Ibid., 1975, 97, 5735.
31. *Barkigia K. M. et al.* Ibid., 1975, 97, 4146.
32. *Geanangel R. A., Shore S. G.* Prep. Inorg. React., 1966, 3, 123.
33. *Boyd R. J. et al.* Chem. Phys. Letters, 1968, 2, 227.
34. *Scotti M. et al.* Inorg. Chem., 1977, 25, 261.
35. *Lagowski J. J.* Coordin. Chem. Rev., 1977, 22, 185.
36. *Laubengayer A. W. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 1337.
37. *Boron-Nitrogen Chemistry.* R. F. Gould, ed., Advances in Chemistry Series, № 42, Washington, D. C., American Chemical Society, 1964.
38. *Böddeker K. W. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 4396.
39. *Niedeniszu K., Dawson J. W.* Boron-Nitrogen Compounds, N. Y., Academic, 1965.
40. *Chang C. H. et al.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1689.
41. *Shaw R. A. et al.* Chem. Rev., 1962, 62, 247.
42. *Shaw R. A. et al.* Prep. Inorg. React., 1965, 2, 1.
43. *Moeller T. et al.* Chem. Ind. (London), 1961, 347.
44. *Allcock H. R., Harris P. J.* Inorg. Chem., 1981, 20, 2844.
45. *Schmulbach C. D.* Prog. Inorg. Chem., 1965, 4, 275.
46. *Craig D. P., Mitchell K. A. R.* J. Chem. Soc., 1965, 4682.
47. *Dewar M. J. S. et al.* J. Chem. Soc., 1960, 2423.



48. *McGeachin H. McD., Tromans F. R.* Ibid., 1961, 4777.
49. *Hazekanap R. et al.* Acta Crystallogr., 1962, 15, 539.
50. *Bullen G. J. J.* Chem. Soc., 1962, 3193.
51. *Allcock H. R.* Science, 1976, 193, 1214.
52. *Allcock H. R. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 5120.
53. *Cotton F. A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. 4th ed., N. Y., Wiley (Interscience), 1980.
54. *Sharma B. D., Donohue J.* Acta Crystallogr., 1963, 16, 891.
55. *Wieggers G. A., Vos A.* Ibid., 1963, 16, 152.
56. *Braterman P. S. J.* Chem. Soc., 1965, 2297.
57. *Olsen B. A., Olsen F. P.* Inorg. Chem., 1969, 8, 1736.
58. *Moeller T., Dieck R. L.* Prep. Inorg. Reactions, 1971, 6, 63.
59. *Schmidt M., Eilheim E.* Chem. Commun., 1970, 1111.
60. *Tebbe F. N. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4971.
61. *Prince D. J. et al.* Inorg. Chem., 1970, 9, 2731.
62. *Barr J. et al.* Inorg. Chem., 1971, 10, 362.
63. *Brown I. D. et al.* Ibid., 1971, 10, 2319.
64. *Couch T. W. et al.* Ibid., 1972, 11, 357.
65. *McMullan R. K. et al.* Inorg. Chem., 1971, 10, 1749.
66. *Gillespie R. J., Passmore J.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1975, 17, 49.
67. *Corbett J. D.* Progr. Inorg. Chem., 1976, 21, 129.
68. Compounds Containing Phosphorus-Phosphorus Bonds. A. H. Cowley, ed., Stroudsburg, Pa. Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. 1972.
69. *Henderson W. A. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2462.
70. *Daly J. J., Maier L.* Nature, 1964, 203, 1167.
71. *Daly J. J., Maier L.* Ibid., 1965, 208, 383.
72. *Cowley A. H. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3178.
73. *Baulder M., Bachmann P.* Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1981, 20, 123.
74. *Blaser B., Worms K.-H.* Z. Anorg. Allg. Chem., 1959, 300, 237.
75. *Falius H. et al.* Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1981, 20, 103.
76. *Rheingold A. L. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4727.
77. *Aihara J. J.* Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1633.
78. Chemistry of Oxocarbons. R. West, ed., N. Y., Academic Press, 1980.
79. *Brough L. F. J.* Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3049.
80. *Donahue J.* The Structures of the Elements. N. Y., Wiley (Interscience), 1974.
81. *Jansen M., Voss M.* Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1981, 20, 100.
82. *Holmes R. R. J.* Am. Chem. Soc., 1961, 83, 1334.
83. *Griffin A. M. et al.* Chem. Commun., 1976, 809.
84. *Parry R. W., Walter M. K.* Prep. Inorg. React., 1968, 5, 45.
85. Boron Hydride Chemistry. E. L. Muetterties, ed. N. Y. Academic Press, 1975.
86. *Lipscomb W. N.* Science, 1977, 196, 1047.
87. *Muetterties E. L.* The Chemistry of Boron and Its Compounds. N. Y., Wiley, 1967.
88. Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes R. M. Adams, ed., N. Y., Wiley (Interscience), 1964.
89. *Wade K.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 18, 1.
90. *Williams R. E.* Ibid., 1976, 18, 67.
91. *Rudolph R. W.* Acc. Chem. Res., 1976, 9, 446.
92. *Dunks G. B., Hawthorne M. F.* Ibid., 1973, 6, 124.
93. *Chowdry V. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 4560.
94. *Adler R. G., Hawthorne M. F.* Ibid., 1970, 92, 6174.
95. *Muetterties E. L., Knoth W. L.* Polyhedral Boranes. N. Y., Dekker, 1968.
96. *Warren L. F. Jr., Hawthorne M. F. J.* Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1157.
97. *Hawthorne M. F., Andrews T. D.* Ibid., 1965, 87, 2496.
98. Reactivity of Metal-Metal Bonds. M. H. Chisholm, ed., ACS Symp. Ser., No. 155, Washington, D. C., 1981.
99. *Chisholm M. H., Rothwell I. P.* Progr. Inorg. Chem., 1982, 29, 1.
100. *Коттон Ф., Уолтон Р.* Кратные связи металл-металл/ Пер.с англ. М., Мир, 1985.
101. *Harris C. B.* Inorg. Chem., 1965, 4, 330.
102. *Cotton F. A.* Acc. Chem. Res., 1969, 2, 240.
103. *Norman J. G. Jr., Kolari H. J. J.* Am. Chem. Soc., 1975, 97, 33.
104. *Hino K. et al.* Acta Crystallogr., 1981, B37, 2164.
105. *Pauling L.* Proc. Nat. Acad. Sci., U. S., 1975, 72, 3799.
106. *Trogler W. C. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 2993.
107. *Norman J. G. Jr., Ryan P. B. J.* Comput. Chem., 1980, 1, 59.
108. *Cotton F. A. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 2926.
109. *Cannon R. D.* Inorg. Chem., 1981, 20, 2341.
110. *Pass G., Sutcliffe H.* Practical Inorganic Chemistry. London, Chapman and Hall, 1968.
111. *Jolly W. L.* The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1970.
112. *Cotton F. A., Millar M. J.* Am. Chem. Soc., 1977, 99, 7886.
113. *Anderson L. B. et al.* Ibid., 1981, 103, 5078.
114. *Schmidbauer H. et al.* Z. Naturforsch., 1978, 32B, 1325.
115. *Cotton F. A., Mague J. T.* Inorg. Chem., 1964, 3, 1402.
116. *Bertrand J. A. et al.* Ibid., 1963, 2, 1166.
117. *Corbett J. D., Edwards P. A. J.* Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3313.
118. *Delk F. S., Sienko M. J.* Inorg. Chem., 1980, 19, 1352.
119. *Potel M. et al.* Acta Crystallogr., Sect. B., 1980, 36B, 1319.
120. *Burdett J. K., Lin J. H.* Inorg. Chem., 1982, 21, 5.
121. Solid State Chemistry: A Contemporary Overview. J. B. Milstein and M. Robbins, eds., ACS Adv. Chem. Ser. № 186, Washington, D. C., 1980.
122. *Muetterties E. L.* Chem. Eng. News, Aug. 30, 1982.
123. *Corbett J. D.* Acc. Chem. Res., 1981, 14, 239.

#### К разделу 15

1. *Wolfenden J. H. J.* J. Chem. Educ., 1969, 43, 569.
2. Noble-Gas Compounds. H. H. Hyman, ed., Chicago, University of Chicago Press, 1963.
3. Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds. S. Kirschner, ed., N. Y., Macmillan, 1961.
4. *Holtz D., Beauchamp J. L.* Science, 1971, 173, 1237.
5. *Bartlett N.* Proc. Chem. Soc. (London), 1962, 218.
6. *Bartlett N.* Endeavour, 1963, 88, 3.
7. *Seppelt K., Lentz D.* Progr. Inorg. Chem., 1982, 29, 167.
8. *Holloway H.* Noble-Gas Chemistry. London, Methuen, 1968.
9. *Selig H.* Halogen Chem., 1967, 1, 403.
10. *Appelman E. H., Malm J. G.* Prep. Inorg. Reactions, 1965, 2, 341.
11. *Holloway J. H.* Progr. Inorg. Chem., 1964, 6, 241.
12. *Bartell L. S.* Inorg. Chem., 1966, 5, 1635.
13. *Bartell L. S. J.* Chem. Educ., 1968, 45, 754.
14. *Thompson H. B., Bartell L. S.* Inorg. Chem., 1968, 7, 488.
15. *Gavin R. M. Jr.* J. Chem. Educ., 1969, 46, 413.
16. *Kettle S. F. A.* Theoret. Chim. Acta, 1965, 3, 282.
17. *Thompson H. B.* Inorg. Chem., 1968, 7, 604.
18. *Burbank R. D., Jones G. R. J.* Am. Chem. Soc., 1974, 96, 43.
19. *Bartell L. S., Gavin R. M. J.* Chem. Phys., 1968, 48, 2466.
20. *Code R. F. et al.* Ibid., 1971, 47, 4955.
21. *Falconer W. E. et al.* Ibid., 1968, 48, 312.
22. *Bernstein L. S., Pitzer K. S.* Ibid., 1975, 62, 6230.
23. *Pitzer K. S., Bernstein L. S.* Ibid., 1975, 63, 3849.
24. *Gillespie R. J. J.* Chem. Educ., 1970, 47, 18.
25. *Huston J. L.* Inorg. Chem., 1982, 21, 685.
26. *Stein L. et al.* Chem. Commun., 1978, 502.
27. *Stein L., Henderson W. W. J.* Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2856.
28. *Peterson J. L. et al.* Inorg. Chem., 1970, 9, 619.
29. *Huheey J. E. J.* Phys. Chem., 1965, 69, 3284.
30. *Peacock R. D. et al.* Proc. Chem. Soc., 1964, 295.



31. Peacock R. D. et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 2561.
32. Peterson F. W. et al. Science, 1971, 173, 1238.
33. Gillespie R. J., Schrobilgen G. J. Inorg. Chem., 1976, 15, 22.
34. Holloway J. H., Schrobilgen G. L. Chem. Commun., 1975, 623.
35. Stein L. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5396.
36. Stein L. Science, 1970, 168, 362.
37. Stein L. Halogen Chem., 1967, 1, 133.
38. Boswijk K. H., Wiebenga E. H. Acta Crystallogr., 1956, 7, 417.
39. Popov A. I. Halogen Chem., 1967, 1, 225.
40. Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. A. L. Rheingold, ed, N. Y., Elsevier, 1977.
41. Wiebenga E. H., Knacht D. Inorg. Chem., 1969, 8, 738.
42. Wiebenga E. H. et al. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1961, 3, 133.
43. Stater J. C. Acta Crystallogr., 1959, 12, 197.
44. Nelson R. D. Jr. et al. NSRDS-NBS10, Washington, D. C., 1967.
45. Schmeisser M., Brändle K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1963, 5, 41.
46. Studier M. H., Appelman E. A. J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2349.
47. Hoffman C. J. Chem. Rev., 1964, 64, 91.
48. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 4th ed., Oxford University Press, London, 1975.
49. Appelman E. H. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1900.
50. Appelman E. H. Inorg. Chem., 1969, 8, 223.
51. Brand J. R., Bunck S. A. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6500.
52. Johnson G. K. et al. Inorg. Chem., 1970, 9, 119.
53. Siegel S. et al. Ibid., 1969, 8, 1190.
54. Christe K. O., Sawodny W. Ibid., 1969, 8, 212.
55. Gillespie R. J., Morton M. J. Ibid., 1970, 9, 811.
56. Garrett R. A. et al. Ibid., 1965, 4, 563.
57. Christe K. O. et al. Ibid., 1969, 8, 2489.
58. Beal J. B. Jr., et al. Ibid., 1969, 8, 828.
59. Shamir J. Struct. Bond., 1979, 37, 141.
60. Sharpe A. G. Halogen Chem., 1967, 1, 1.
61. Politzer P. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6235.
62. Politzer P. Inorg. Chem., 1977, 16, 3350.
63. Woolf A. A. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1964, 24, 1.
64. Aten A. H. W. Jr. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1964, 6, 207.
65. Walden P., Audrieth L. F. Chem. Rev., 1928, 5, 339.
66. Moeller T. Inorganic Chemistry. N. Y., Wiley, 1952.

#### К разделу 16

1. Lanthanide and Actinide Chemistry. Advances in Chemistry Series, № 71, Washington D. C., American Chemical Society, 1967.
2. Moeller T. The Chemistry of the Lantanides. N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1963.
3. Faktor M. M., Hanks R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1649.
4. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare Earths. N. Y., Wiley, 1963.
5. Solid State Chemistry: A Contemporary Overview. S. L. Holt et al., eds., ACS Adv. Chem. Ser., № 186, Washington, D. C., 1980.
6. Johnson D. A. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1977, 20, 1.
7. Morss I. R. Chem. Rev., 1976, 76, 827.
8. Moeller T. J. Chem. Educ., 1970, 47, 417.
9. Kettle B. H., Boyd G. E. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2800.
10. Friedman H. G. Jr. et al. J. Chem. Educ., 1964, 41, 354.
11. Becker C. Ibid., 1964, 41, 358.
12. Ogryzlo E. A. Ibid., 1965, 42, 150.
13. Friedman H. G. et al. Ibid., 1965, 42, 151.
14. Karraker D. G. Ibid., 1970, 47, 424.
15. Spedding F. H. et al. J. Phys. Chem., 1966, 70, 2440.
16. Moeller T. et al. Chem. Rev., 1965, 1, 1.
17. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. L. Eyring ed., Elmsford, N. Y., Pergamon, 1968.

18. Springer C. S. Jr. et al. Inorg. Chem., 1967, 6, 1105.
19. Swain H. A. Jr., Karraker D. G. Ibid., 1970, 9, 1766.
20. Inorganic Compounds with Unusual Properties. R. B. King, ed., Advances in Chemistry Series, № 150, American Chemical Society, Washington, D. C., 1976.
21. Nuclear Magnetic Shift Reagents. R. E. Sievers, ed., N. Y., Academic Press, 1973, p. 247.
22. Laubereau P. G., Burns J. H. Inorg. Chem., 1970, 9, 1091.
23. Crease A. E., Legzdins P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1501.
24. Streitwieser A. Jr. et al. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8644.
25. Streitwieser A. Jr., Harmon C. A. Inorg. Chem., 1973, 12, 458.
26. Zalkin A., Raymond K. N. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5667.
27. Karraker D. G. et al. Ibid., 1970, 92, 4841.
28. Haynes R. G., Thomas J. L. J. Am. Chem. Soc., 1969, 71, 6876.
29. Mares F. et al. J. Organometal. Chem., 1971, 25, C24.
30. Hodgson K. O. et al. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8650.
31. Raymond K. N., Eigenbrot C. W. Jr. Acc. Chem. Res., 1980, 13, 276.
32. Green J. C. Struct. Bond., 1981, 43, 37.
33. Marks T. J. Science, 1982, 217, 989.
34. Gebala A. E., Tsutsui M. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 91.
35. Marks T. J. et al. Ibid., 1973, 95, 5529.
36. Brandi G. et al. Inorg. Chim. Acta, 1973, 7, 319.
37. Atwood J. L. et al. Chem. Commun., 1973, 542.
38. Burns J. H., Jr. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 3815.
39. Marks T. J., Wächter W. A. Ibid., 1976, 98, 703.
40. Baker E. C. et al. Ibid., 1974, 96, 7586.
41. Fronczek F. R. et al. Ibid., 1977, 99, 1769.
42. Rawis R. Chem. Eng. News, October 11, 1982, p. 27.
43. Chatt J. Pure Appl. Chem., 1979, 51, 381.
44. Bemis C. E., Nix J. R. Comm. Nucl. Part. Phys., 1977, 7A, 65.
45. Keller O. L. Jr., Seaborg G. T. Am. Rev. Nucl. Sci., 1977, 27, 139.
46. Bonchev D., Kamenska V. J. Phys. Chem., 1981, 85, 1177.

#### К разделу 17

1. Hudson R. F. Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. N. Y., Academic Press, 1965.
2. Mitchell K. A. R. Chem. Rev., 1969, 69, 157.
3. Allen C. W. et al. J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 6361.
4. Ван Везер Дж. П. Фосфор и его соединения/Пер. с англ. М., Издательский центр, 1962.
5. Brook A. G. et al. Chem. Commun., 1981, 191.
6. West R. et al. Science, 1981, 214, 1343.
7. Matsumune S. et al. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 1153.
8. Walsh R. Acc. Chem. Res., 1981, 14, 246.
9. Gier T. E. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 1769.
10. Kroto H. W. et al. Ibid., 1978, 100, 446.
11. Phosphorus Chemistry. L. D. Quin and J. G. Verkade, eds., ACS Symp. Ser., № 171, 1981.
12. Ashe A. J. J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3293.
13. Ashe A. J., et al. Ibid., 1976, 98, 5451.
14. Egan W. et al. Ibid., 1970, 92, 1442.
15. Allred A. L., Rochow E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 5, 269.
16. Sanderson R. T. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4792.
17. Inorganic Compounds with Unusual Properties. R. B. King, ed., Advances in Chemistry Series, № 150, American Chemical Society, Washington, D. C., 1976.
18. Davidson P. J. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 2268.
19. Drago R. S. J. Phys. Chem., 1958, 62, 363.
20. Huheey J. E., Huheey C. L. J. Chem. Educ., 1972, 49, 227.
21. Evans R. S., Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 777.

1. Phillips C. S. G., Williams R. J. P. Inorganic Chemistry. London, Oxford University Press, 1965.
2. Edmond J. M. et al. Nature, 1982, 297, 187.
3. Fleisher E. B. Acc. Chem. Res., 1970, 3, 105.
4. Hoard J. L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, 206, 18.
5. Lever A. B. P. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1965, 7, 27.
6. Schramm C. J. et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6702.
7. Kingham D. J., Brisbin D. A. Inorg. Chem., 1970, 9, 2034.
8. Foote C. S. et al. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5218.
9. Bioinorganic Chemistry-II. K. N. Raymond; ed., ACS Adv. Chem. Ser. № 162, 1977.
10. Sauer K. Acc. Chem. Res., 1980, 13, 249.
11. Livorness J., Smith T. D. Struct. Bond., 1982, 48, 1.
12. Maggiora G. M., Ingraham L. L. Struct. Bonding, 1967, 2, 126.
13. Hindman J. C. et al. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1977, 74, 5.
14. Wang J. H. Ibid., 1969, 62, 653.
15. Takano T. et al. J. Biol. Chem., 1977, 252, 776.
16. Hanzlik R. P. Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry. N. Y., Academic Press, 1976.
17. Ochiani E-I. Bioinorganic Chemistry. Boston, Allyn and Bacon, 1977.
18. Bezkorovainy A. Biochemistry of Nonheme Iron. N. Y., Plenum, 1980.
19. Lovenberg W. Iron-Sulfur Proteins. Vols. 1 and 2. N. Y., Academic Press, 1973.
20. Holm R. H. Endeavour, 1975, 34, 38.
21. Yang C. Y. et al. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6596.
22. Bair R. A., Goddard W. A. Ibid., 1977, 99, 3505.
23. Gillum W. O. et al. Inorg. Chem., 1976, 15, 1095.
24. Mauk A. G. et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4360.
25. Colman P. M. et al. Nature, 1978, 272, 319.
26. Cole R. P. Science, 1982, 216, 523.
27. Bock A. V. et al. J. Biol. Chem., 1924, 59, 353.
28. Kendrew J. C. et al. Nature, 1960, 185, 422.
29. Dickerson R. F., Geis I. The Structure and Action of Proteins. N. Y., Harper and Row, 1969.
30. Wang J. H. Acc. Chem. Res., 1970, 3, 90.
31. Chin D-H. et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4344.
32. Phillips S. E. V. J. Mol. Biol., 1980, 142, 531.
33. Shaanan B. Nature, 1982, 296, 683.
34. Hoffmann R. et al. Inorg. Chem., 1977, 16, 503.
35. Kirchner R. F., Loew G. H. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 4639.
36. Stiegemann W., Weber F. J. Mol. Biol., 1979, 127, 309.
37. Perutz M. F. et al. Nature, 1960, 185, 416.
38. Perutz M. F. Ibid., 1970, 228, 726.
39. Perutz M. F. Brit. Med. Bull., 1976, 32, 195.
40. Huheey J. E. REACTS 1973. Proceedings of the Regional Annual Chemistry Teaching Symposium. K. Egolf et al., eds., College Park, University of Maryland, 1973, pp. 52-78.
41. Hemes and Hemoproteins. B. Chance et al., eds., N. Y., Academic Press, 1966.
42. Scheidt W. R., Reed C. A. Chem. Rev., 1981, 81, 543.
43. Biomimetic Chemistry. D. Dolphin et al., eds., ACS Adv. Chem. Ser. № 191, 1980.
44. Dixon M., Webb E. C. Enzymes. 2nd ed., N. Y., Academic, 1964.
45. Westley J. Enzymic Catalysis. N. Y., Harper and Row, 1969.
46. Hughes M. N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. 2nd ed. N. Y., Wiley, 1981.
47. Eschenmoser A., Wintner C. E. Science, 1977, 196, 1410.
48. Mahler H. R., Cordes E. H. Biological Chemistry. 2nd ed., N. Y., Harper and Row, 1971.

49. Schrauzer G. N. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, 15, 417.
50. Lipscomb W. N. Acc. Chem. Res., 1982, 15, 232.
51. Bioinorganic Chemistry. R. F. Gould, ed., ACS Adv. Chem. Ser. № 100, Washington, D. C., 1971.
52. Sigel H., McCormick D. B. Acc. Chem. Res., 1970, 3, 201.
53. Vallee B. L., Williams R. J. P. Chem. Brit., 1968, 4, 397.
54. Bertini I. et al. Struct. Bond., 1982, 48, 45.
55. Lindskog S. Adv. Inorg. Biochem., 1982, 4, 115.
56. Metabolic Inhibitors. R. M. Hochster and J. H. Quastel, eds., N. Y., Academic Press, 1963.
57. Van Tamelen E. E. Acc. Chem. Res., 1970, 3, 361.
58. Van Tamelen E. E., Rudler H. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5253.
59. Chatt J. et al. Nature, 1975, 253, 39.
60. Chatt J. Proc. Roy. Instn. Gt. Br., 1976, 49, 281.
61. Nelson M. J. et al. Adv. Inorg. Biochem., 1982, 4, 1.
62. Brill W. J. et al. J. Bact., 1974, 118, 986.
63. Nagatani H. H. et al. Ibid., 1974, 120, 697.
64. Cramer S. P. et al. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3814.
65. Lehninger A. L. Biochemistry. 2nd ed., N. Y., Worth, 1970.
66. Brasted R. C. J. Chem. Educ., 1970, 47, 634.
67. Llinás M. Struct. Bond., 1973, 17, 135.
68. Isied S. S. et al. J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 1763.
69. Olsen R. A. et al. Am. Sci., 1981, 69, 378.
70. Dacey J. W. H. Science, 1980, 210, 1017.
71. Spiro T. G., Saltman P. Struct. Bond., 1969, 6, 116.
72. Macara I. G. et al. Comments Inorg. Chem., 1982, 2, 1.
73. Bowen H. J. M. Environmental Chemistry of the Elements. N. Y., Academic Press, 1979.
74. Riley J. P., Chester R. Introduction to Marine Chemistry. N. Y., Academic Press, 1971.
75. Vincent J. F. V. Structural Biomaterials. N. Y., Wiley, 1982.
76. Jordan M. J. Ecology, 1975, 56, 78.
77. Stiver M. Science, 1978, 199, 253.
78. Gornitz V. et al. Science, 1982, 215, 1611.
79. Etkins R., Epstein E. S. Ibid., 1982, 215, 287.
80. Hansen J. Chem. Eng. News, Jan. 11, 1982, p. 21.
81. Revelle R. Sci. Amer., August, 1982, pp. 35-43.
82. Waldman J. M. et al. Science, 1982, 218, 677.
83. Lindberg S. E. et al. Ibid., 1982, 215, 1609.
84. Protection Against Depletion of Stratospheric Ozone by Chlorofluorocarbons. Washington, D. C., National Academy of Science, 1979.
85. Ridley W. P. et al. Science, 1977, 197, 329.

## К Приложениям

1. Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bonds. 2nd ed., London, Butterworths, 1958.
2. National Bureau of Standards. U. S. A. Publication NSRDS-NBS, № 31, 1970.
3. Brewer L. et al. Chem. Rev., 1963, 63, 111.
4. Feber R. C. Los Alamos Report LA-3164, 1965.
5. Huheey J. E., Evans R. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 383.
6. Stein L. Halogen Chemistry, 1967, 1, 133.
7. Harshberger W. et al. J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 6466.
8. Burbank R. D., Beaney F. N. Jr. J. Chem. Phys., 1957, 27, 982.
9. Holloway J. H. Noble-Gas Chemistry. London, Methuen, 1968.
10. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chemical Society, Special Publication № 11 and Supplement № 18, 1958-1965.
11. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. N. Y., Wiley, 1966.
12. Drago R. S. et al. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3203.
13. Drago R. S. Struct. Bond., 1973, 15, 73.

14. *Pribula A. J., Drago R. S.* J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 2784
15. *Li M. P., Drago R. S.* Ibid., 1976, **98**, 5129.
16. *Kroeger M. K., Drago R. S.* Ibid., 1981, **103**, 3250.
17. *Drago R. S., Wayland B. B.* Ibid., 1965, **87**, 3571.
18. *Bethune A. J., Loud N. A. S.* Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25 °C. C. A. Hampel, Skokie, Ill., 1964.
19. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of Standard Electrode Potentials. N. Y., Wiley, 1978.
20. *Antelman M. S.* The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials. N. Y., Plenum, 1982.
21. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах/Пер. с англ. М., Издательство, 1954.
22. *Johnson G. K. et al.* Inorg. Chem., 1970, **9**, 119.
23. *Hawkins D. T., Falconer W. E., Bartlett N.* Noble Gas Compounds. N. Y., Plenum, 1978.
24. *Jolly W. L.* J. Chem. Educ., 1956, **33**, 512.
25. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том I, полутом I. М., ВИНТИ, 1979.
26. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л., Цветков А. А.* Основы номенклатуры неорганических веществ. М., Химия, 1983.
27. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру/Пер. с англ. М., Химия, 1983.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро** постоянная 648
- Автопротолиз** 194
- Аденозинтрифосфат (АТФ)** 605
- Аддукты** см. также **Гидраты**, **Клатраты**  
 кислота — основание, длина связи 210—212  
 — — энергия связи 209, 210  
 номенклатура 655
- Азид-анион** 653
- Азидоводород** 653
- Азот**  
 биологическая функция 596  
 диоксид 153  
 молекула, электронная конфигурация 97  
 монооксид 93  
 фиксация 590—592
- Азотистая кислота** 652
- Азотная кислота** 652
- Азотноватистая кислота** 652
- Азуриин** 576
- Аквакомплексы** 262  
 классификация по скорости замещения лигандов 371, 372
- Актиноидное сжатие** 542
- Актиноиды** 539 сл.  
 высокоустойчивые соединения 550, 551  
 комплексы 546, 548  
 металлоорганические соединения 548  
 спектры поглощения ионов 545  
 степени окисления 541, 542
- Алкены**, каталитическое окисление в альдегиды 454
- Аллил** 425, 426  
 комплексы 425
- Алмаз**, элементарная ячейка 132
- Альбит** 469
- Алюминий**  
 биологическая функция 597  
 трибромид 149
- Алюмосиликаты** каркасные 469, 470
- Аминоортофосфорная кислота** 652
- Аминосульфоновая кислота** 652
- Амины** замещенные, основность 201, 202
- Аммиак** 223  
 автоионизирование 224  
 окислительно-восстановительные реакции 225  
 как растворитель 223—225  
 строение молекулы 150  
 шкала pH 225
- Аммиакаты** 223
- Амминкомплексы** 223
- Аммоний** 653  
 тетрафтороборат 148
- Аммонолиз** 225
- Амфиболы** 468
- Анализ** 56
- Анионгалогенаты** 527—530
- Анортит** 469
- Апатит** 605
- Апоферрин** 595
- Арагонит** 605
- Арахно-соединения** 501, 502
- Аргон** 515 сл.  
 твердый, элементарная ячейка 173
- Аррениуса** определение кислот и оснований 192
- Арсенат-ион** 651
- Арсин** 653
- Астат** 525, 537
- Астатат-ион** 537
- Астатид-ион** 537
- Атом(ы)**  
 водорода, строение 26—33  
 водородоподобные 33 сл.  
 диамагнитные 35  
 многоэлектронные, строение 33 сл.  
 — порядок заполнения подуровней 34  
 парамагнитные 35  
 размеры 44  
 строение 22 сл.  
 электронные конфигурации 35—38  
 энергия ионизации 44—49  
 эффективный заряд 176
- Атомные состояния** 38, 616  
 и символы термов 38, 617
- АТФ** 574
- Ацетиленид-ион** 653
- Аэрогены** 514, 515
- Бактерии**  
 азотфиксирующие 570  
 хемоавтотрофные 570
- Бальмера** серия 22, 24
- Бария** астатат 537
- Бензин** синтетический 456
- Бенитонт** 467
- Бента** правило 163
- Берлинская лазурь** 354, 355
- Берилл** 467
- Бериллий** 555, 556, 596  
 гидрид 101, 102, 283—286  
 комплекс 323
- Бериллоцен** 437
- Биореагенты** окислительно-восстановительные 576, 577
- Биотит** 468
- Благородные газы** 16, 515—525  
 соединения 517 сл.

**Болцмана** постоянная 648  
**Бор** 556, 596  
икосаэдрические соединения 499  
кластер [B<sub>12</sub>] 498  
молекула, энергетическая диаграмма 95  
трифторид, аддукты 211  
**Бора**  
магнетон 35, 648  
радиус 26, 648  
эффект 578  
**Боразин** 186, 613  
комплекс 482  
получение 480  
реакции 481  
**Бораны** 495—501  
**Борна** уравнение 59  
**Борна — Габера** цикл 60—65, 188  
**Борна — Ланде** уравнение 59  
**Бороксин** 483  
**Бренстеда — Лаури** определение кислот и оснований 192  
**Бром** 525 сл.  
биологическая функция 600  
соединение включения в графит 472  
трифторид 152, 233  
**Бромат-ион** 651  
**Бромная кислота** 651  
**Бромноватистая кислота** 651  
**Бромноватая кислота** 651  
**Бромоводород** 653  
**Брукит** 56  
**Брэкетта** серия 22, 23  
  
**Ванадат-ион** 475  
**Ванадий** 389  
биологическая функция 598  
диаграмма Латимера 401  
изополанионы 477  
карбонилы 409, 410  
оксид 476  
сульфид 335  
**Ватерит** 605  
**Вермикулит** 471  
**Вернера** координационная теория 246 сл.  
**Взаимодействие межмолекулярное**  
ван-дер-ваальсово 179  
диполь-дипольное 177  
ион-дипольное 176, 177  
мгновенный диполь—наведенный диполь 178, 179  
постоянный диполь—наведенный диполь 178  
и свойства веществ 186—191  
**Виллемит** 467  
**Витамин В<sub>12</sub>** см. Цианокобаламин  
**транс-Влияние** 353, 363 сл., 374, 375  
механизм 367  
ряд 365

**Вода**  
строение молекулы 149, 150  
физические свойства 223  
**Водород** 554, 555  
атом, строение 26—33  
— симметрия орбиталей 30—33  
— спектр 23  
биологическая функция 96  
молекула, волновые функции 82 сл.  
— диаграмма электронной плотности 95  
— энергия связи 85  
**Водяной газ** 455  
**Волновая функция** 24, 25  
радиальная составляющая 26—29  
угловая составляющая 29, 30  
**Волновое число** 23  
**Вольфрам** 394  
гетерополианионы 478, 479  
диаграмма Латимера 401  
изополианионы 477, 478  
кластеры 509, 510  
комплексы с азотом 590  
**Вольфрамат-ион** 652  
**Вюрцит** 76  
константа Маделунга 58  
кристаллическая решетка 55

**Галогениды** 536, 537  
**Галогены** 514 сл.  
длина связи в соединениях 175, 176  
оксиды 533  
оксокислоты 531  
в отрицательных степенях окисления 535—537  
в положительных степенях окисления 525—535  
свободные 535—537  
соединения с кислородом 530—533  
фториды-оксиды 533  
**Гальванический элемент** 240, 241  
медно-водородный 241  
натриево-серный с β-глиноземом 139, 140  
**Гафний, диаграмма Латимера** 400  
**Гелий**  
открытие и свойства 515  
применение 596  
терм. основного состояния 617  
**Гем-группа** 575, 578, 579  
**Гемиморфит** 467  
**Гемоглобин** 20, 21, 357, 577—582  
механизм действия 581, 582  
синтетическая модель 579  
строение 580, 581  
**Германевая кислота** 651  
**Германий**  
тетрагалогенид 567

**Германий**  
электроотрицательность 568  
**Германы** 466, 568, 653  
**Гесса** закон 60, 61  
Гетерокатенасоединения 467—470  
Гетерокатенация 467  
Гетерополианионы 478, 479  
Гетерополисоединения 478  
Гибридизация атомных орбиталей 97—101  
и геометрическая форма частиц 99, 100  
и степень перекрывания 101  
и строение молекул 158—168  
и электроотрицательность 119  
энергетика 161  
**Гибридные орбитали**  
изображение 98, 99  
эквивалентность 158—164  
*dsp<sup>3</sup>*-100, 331  
*d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>*-100  
*d<sup>3</sup>sp*-331  
*d<sup>4</sup>s*-, *d<sup>4</sup>p*-331  
*sp*-98  
*sp<sup>2</sup>*-99  
*sp<sup>3</sup>*-98, 99, 161  
*sp<sup>3</sup>d*-99, 100  
*sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>*-99, 100  
**Гидразиний-катион** 653  
**Гидратация** 200  
**Гидраты** 184—186  
**Гидрид-ион** 555  
**Гидродифторид-анион** 653  
**Гидрокарбонаты** 651  
**Гидроксид-ион** 653  
**Гидроксиламиний-катион** 653  
**Гидроксиапатит** 605  
**Гидролиз** 200  
**Гидроортофосфат-ион** 652  
**Гидропероксид-ион** 653  
**Гидросульфат-ион** 227, 652  
**Гидросульфид-ион** 653  
**Гиллеспи**  
правила предсказания геометрического строения молекул 158  
теория отталкивания электронных пар 149, 150, 519, 520  
**Гипобромит-ион** 651  
**Гипонитрит-ион** 652  
**Гипохлорит-ион** 651  
**Гифо-соединения** 501  
β-Глинозем 138, 139, 471  
**Голдберга** эффект 581  
**Гомологенирование** 455  
**Гомоциклы неорганические** 490—492  
*гош*-343  
**Гранаты** 467  
**Графит** 471—473  
**Грибберга** поляризационная теория транс-влияния 367, 368

**Дебая**  
энергия 178  
эффект 178  
**Дельтаэдр** 500  
**Десферриоксамин** 593  
**Десферрихром** 593  
**Дефекты в кристаллах** 134—137  
по Френкелю 136, 137  
по Шоттки 135  
**Деформация геометрии молекул**  
боковая 204  
внутренняя 205  
фронтальная 204  
**Дибензо-18-краун-6** 360, 361  
**Дибензолхром** 439, 440  
**Дибран** 495, 496, 653  
асимметричное расщепление 497  
дегидрирование 497  
**Диванадат-ион** 476  
**Дигидроортофосфат-ион** 652  
**Дикарба-клозо-додекаборан(12)** 503  
**Дикарбораны** 503  
**Диоксигенил-катион** 93  
**Диопсид** 467  
**Диоптаз** 467  
**Дипольный момент**  
молекул 124  
связей 125, 126  
**Диродан** 538  
**Диселенат-ион** 652  
**Диселеновая кислота** 652  
**Дисерная кислота** 652  
**Дислокация краевая** 137  
**Дисперсия оптического вращения (ДОВ)** 340  
кривые 342, 343  
**Дистаннан** 466  
**Дисульфат-ион** 652  
**Дифосфан** 466  
**Дифосфат-ион** 652  
**Дифосфорная кислота** 652  
**Дифракция**  
нейтронов 166  
рентгеновских лучей 166  
электронов 166  
**Дихлороидат-ион** 152  
**Дихромат-ион** 651  
**Дициан** 538  
**Диэлектрики** 140, 142  
**Диэлектрическая проницаемость** 222  
вакуума 648  
**Длина связей (табл.)** 165, 175, 176, 620—625  
в аддуктах кислота—основание 210—212  
зависимость от кратности 165  
в кислотах Льюиса 212  
в комплексах с КЧ=5 329  
металл—лиганд в соединениях Cu<sup>II</sup>, Cr<sup>II</sup>, Mn<sup>III</sup> 276

- Длина связей  
в фосфиновых и фосфатных  
комплексах хрома 302
- Донорность растворителя 231, 232  
и диэлектрическая проницаемость  
232, 233
- Дырочный формализм 304
- Железо 389—391  
аквакомплексы 379  
аккумуляция организмом 595  
биологическая функция 598  
биохимия 592—595  
диаграмма Латимера 402  
карбонилы 407—412, 463  
кластеры 510  
комплексы 322, 329, 436, 447  
— карбонильные 463  
— цианидные 379  
π-комплексы 425  
трихлорид 235, 236
- Жесткость и мягкость кислот и осно-  
ваний 214—217  
и электроотрицательность 219
- Жолиотий 551
- Заряд  
атомов, в молекулах, методы оп-  
ределения 123—131  
элементарный электрический 648
- Золото 394, 600  
диаграмма Латимера 244, 399  
кластер 510  
плоскоквадратные комплексы 323  
стандартный потенциал 244
- Зона  
валентная 142, 143  
запрещенная, ширина 143  
— и электроотрицательность 144  
проводимости 143
- Изолобальность 417—419  
Изолобальные фрагменты 419
- Изомерия в комплексных соединениях  
геометрическая 324, 337  
гидратная 356  
гран-ос- 337  
ионизационная 356  
ионная 356  
координационная 356  
— положения 357  
нитро — нитрито- 349  
оптическая 322, 323  
связей 348—355  
— влияние стерических факторов  
351, 352  
сольватная 356  
цис- транс- 324
- Изомеры оптические 322, 323  
разделение 339  
способы обозначения 339
- Λ и Δ-Изомеры 340  
Изополианионы 475—478  
Инверсия атомная 168, 169  
Индий, комплексы с КЧ=5 329  
Инертная пара s-электронов 567  
Инертные газы 514  
Интеграл перекрывания орбиталей  
86, 87, 289  
Интергалогенат-ионы 527—530  
Интергалогенкатионы 533—535  
Интергалогенные соединения 525—  
527  
энергии связи 525  
Интерметаллические соединения, но-  
менклатура 651
- Иод 525 сл.  
биологическая функция 600, 601  
гептафторид 156  
как кислота Льюиса 208, 209  
оксоанионы 532  
связь 528  
Иодат-ион 651  
Иодоватая кислота 651  
Иодоводород 653  
Ионное произведение протонных рас-  
творителей 194  
Ирвинга — Уильямса ряд устойчи-  
вости комплексных соединений  
212, 216, 277
- Иридий  
диаграмма Латимера 403  
карбонил 419  
комплексы 264, 329
- Кадмий 394  
биологическая функция 600  
диаграмма Латимера 400  
сульфид 383
- Калий  
биологическая функция 598  
галогениды 187  
соединение включения в графит  
472
- Кальций 605  
биологическая функция 598  
карбонат 604, 605  
фторид, кристаллическая решетка  
55
- Каолинит 468  
Карбамид 653  
Карбид карбонила железа 19  
Карбоангидраза 588  
Карбокатионы 19  
Карбоксипептидаза А 585—587, 589  
Карболлид-ион 503, 551  
Карболлил 503, 504  
Карболлил-комплексы 504  
Карбонат-ион 102, 103, 651  
Карбониевые ионы 19  
Карбонилат-ионы 413—415  
получение 414
- Карбонилводородные соединения  
415—417  
кислотность 416  
Карбонилкарбиды металлов 19, 413  
Карбонилнитрозильные соединения  
420  
Карбонилы металлов 374, 406—413  
димерные 408  
многоядерные 411—413  
с мостиковыми лигандами 412,  
413  
получение 410  
реакции с ацетиленами 450, 451  
свойства 411  
строение 411, 412  
Карборан-ион 18  
Карбораны 501, 503  
Карты структурных полей 133  
Катализ металлокомплексный 451 сл.  
с синтез-газом 455  
Катализатор(ы)  
Реппе 451  
Уилкинсона 452, 458  
цеолитные 456  
Циглера 451  
Циглера — Натта 457
- Катаплет 467  
Катенация 465  
Катехин 593  
Катион(ы)  
поляризуемая способность 106,  
107  
энтальпия гидратации 108  
Катионгалогены 533—535  
Квантовые числа  
главное 31  
магнитное 32  
орбитальное 32  
спиновое 35  
Квантовый дефект 42  
Кварц 469  
Квасцы 388  
Кеззома  
энергия 177  
эффект 177  
Кислород 596  
галогениды 530—533  
молекула, парамагнетизм 92  
— электронная конфигурация 92  
— — плотность 96  
Кислоты 192 сл., 214  
по Аррениусу 192  
по Бренстеду — Лаури 192  
жесткие и мягкие 213—221  
измерение силы 203—209  
по Луксу — Флуду 193  
по Льюису 197  
наивысшие по силе 202, 203  
обобщенное определение 199  
сопряженные 193  
по Усановичу 198, 199
- Китит 56  
Кластеры металлов 505—513  
двухъядерные 505—510  
карбоксилатные 508  
октаэдрические 511, 512  
трех- и четырехъядерные 510, 511  
Клатраты 184—186, 470—475  
Клатро-хелаты 363  
Клетки 492—504  
Клозо-соединения 500, 502  
Кобальт 390—393  
биологическая функция 599  
диаграмма Латимера 403  
ион, диаграмма Орела 309  
карбонилы 408, 409  
комплексы 264  
— аммиачный 285  
— гексаамминный 371  
— изомерия связей 348, 349, 356  
— нитрито- 348, 349  
— нитро- 348, 349  
— с КЧ = 5 324, 325, 328, 329,  
330  
— с КЧ = 6 333 сл.  
— окислительно-восстановитель-  
ные свойства 267, 268  
— спектры поглощения 312, 331  
— фторидный 295, 296  
π-комплексы 446—449  
тринитрозил 423  
хлорид, аммиачные комплексы  
248  
Кобальтоцен 425, 432  
Ковалентные соединения, строение и  
реакционная способность 146 сл.  
Комбинационное рассеяние света  
167  
Комплексные соединения см. также  
Комплексы, геометрия  
абсолютная конфигурация 339—  
343  
с ароматическими циклополиена-  
ми 438—443  
с ацетиленами 448—451  
с бидентатными лигандами 360  
бионеорганические 570—589, 604,  
605  
внешняя и внутренняя сферы 654  
высокоспиновые 255, 257, 261,  
262, 269  
с азотом 423—425, 590  
изомерия см. Изомерия в комп-  
лексных соединениях  
ИК-спектры 298, 299  
карбонилциклопентадиенильные  
426  
карбонильные 298—300 см. также  
Карбонилы металлов  
кинетически инертные 371  
метод валентных связей 249—  
252

Комплексные соединения  
— молекулярных орбиталей 282—288  
многоядерные 654  
с молекулярным азотом 423—425, 590  
с неароматическими неопредельными лигандами 443—451  
низкоспиновые 257, 261, 262, 270, 280  
номенклатура 654, 655  
однойядерные 654  
с переносом заряда 315—317  
реакции окислительно-восстановительные 267, 268, 379—382, 630—642  
— фотохимические 382, 383  
ряд устойчивости 212, 213, 216  
 $\pi$ -связывание см.  $\pi$ -Связывание  
спектры поглощения 298, 299, 302—317  
структурные равновесия 357, 358  
теория кристаллического поля 252—282  
— химической связи 246—317  
термодинамически устойчивые и кинетически инертные, различие 371  
тиоцианатные, изомерия связи 350  
фталоцианиновые 571, 572  
электропроводность 248  
этилендиаминовые 277, 358, 359

Комплексы, геометрия  
додекаэдрические 348  
икосаэдрические 348  
квадратно-антипризматические 348  
квадратно-бипирамидальные (КП) 326, 329, 330  
с координационным числом  $KЧ = 1$  318  
с  $KЧ = 2$  319, 320  
с  $KЧ = 3$  321  
с  $KЧ = 4$  319, 322—324  
с  $KЧ = 5$  324—333, 373, 380  
с  $KЧ = 6$  319, 333—345  
с  $KЧ = 7$  319, 345, 346, 373  
с  $KЧ = 8$  319, 346, 347  
с  $KЧ = 9$  319, 347  
с  $KЧ = 12$  319  
кубические 348  
октаэдрические см. Октаэдрические комплексы  
плоскоквадратные см. Плоскоквадратные комплексы  
тетрагонально искаженные 272—279  
тетраэдрические см. Тетраэдрические комплексы  
тригонально-антипризматические 334

Комплексы, геометрия  
тригонально-бипирамидальные 325, 328, 329  
— искаженные 325, 326  
тригонально-призматические 335, 336

Кональбумин 594  
Константа  
гидролиза катионов 201  
кислотности 203  
Маделунга 57, 58, 63  
основности 203  
экранирования 41—43  
ядерного квадруполярного взаимодействия 126

Координационная полимерия 357  
Координационное число 54, 247  
в комплексах см. Комплексы, геометрия  
определение по Пирсону 134  
и полиэдр 319

Корриновый цикл 583  
Корунд 58  
Коттона эффекты 342  
Кофермент 583, 584  
Кознит 56  
Коэффициент заряда 122  
Краун-эфир 360—362  
Кремний 563—565  
биологическая функция 597  
галогениды 563  
диоксид 56, 469, 605

Криоскопическая постоянная 227  
Криптанты 363  
Крипты 363  
Криптон, фториды 518, 524  
Кристаллическая решетка 610  
гексагональная 74  
ионных кристаллов, структурные типы 54—56  
кубическая 54, 55, 74  
отношения ионных радиусов 75—78  
упаковка 73—75  
энергия 56—60, 187

Кристобалит 56, 469  
Критерий наибольшего перекрытия 87

Кроконат-ион 492  
Круговой дихроизм 340, 343  
Ксенон 514 сл.  
радиус атома 173  
гексафтороплатинат 517  
оксиды 15, 522, 523  
фториды 15, 16, 155—157, 518—522, 524  
фторид-оксиды 522  
хлориды 522

Кулона закон 57  
Курчатовый 551

Лазурит 470

Лайдмана серия 22, 23  
Лактамы 205  
Лактоферрин 594  
Лантаноиды 388, 539 сл.  
атомные и ионные радиусы 541  
комплексы 545—548  
металлорганические соединения 548—551  
и переходные элементы 540  
спектры поглощения 543, 544  
степени окисления 541, 542  
устойчивость ионов 541  
хроматографическое разделение 542, 547

Лантаноидное сжатие 385, 386, 542  
Латимера диаграммы 243—245, 394—403

Леннарда — Джонса функция 179  
Лешательерит 56  
Лиганд(ы) 213  
л-акцепторные, ряд 299, 330  
амбидентатные 348, 354  
бидентатные 359  
жесткие 353  
моноидентатные 358  
мягкие 353  
нефелоауксетический ряд 282  
орбитали групповые 286, 287  
плоские макроциклические 360, 361  
поле см. Поле лигандов  
полиидентатные 330, 360  
псевдопревращение по Берри 327  
сокращенные обозначения 656, 657  
спектрохимический ряд 264  
шкала способности к  $\sigma$ - и  $\pi$ -связыванию 299  
фактор поля 265  
хелатообразующие 359

Литий 555, 556  
галогениды 187  
гидрид 111  
применение 596  
фторид 111, 174  
электронная плотность 95

Лондона эффект 179  
Лоуренсий 551  
Лука и Флуда определение кислот и оснований 192

Льюиса  
модели 81  
правило октета 81  
теория кислот и оснований 197, 198

Магний 556  
биологическая функция 597  
Маделунга константа 57, 58, 63  
Манганат-ион 652  
Манганоцен 437

Манниха конденсация 430  
Марганец 388—390  
биологическая функция 598  
диаграммы Латимера 395—398  
карбонилы 408—411  
комплексы 329, 425

Марганцовая кислота 652  
Масс-спектрометрия 167  
Медь 392, 393  
биологическая функция 599  
диаграмма Латимера 399  
кластеры 508  
комплексы 279, 321, 325

Международная система единиц (СИ) 647—649

Межъядерное расстояние 85  
Меланофлогит 56  
Метаарсенит-ион 651  
Метанодная кислота 652  
Метакремниевая кислота 652  
Металл(ы)  
оксиды, основность 200  
переходные см. Переходные элементы  
проводимость 141, 142  
растворы в аммиаке 225—227  
щелочные см. Щелочные элементы  
щелочноземельные 649  
электрониды 227

Металлопорфирины 571—572  
Металлорганические соединения 405 сл., каталитические свойства 451 сл.

Металлоцены 425—438  
получение 429  
производные 434  
реакции 430—432  
строение 434  
термическая диссоциация 436  
3d-элементов 433

Метамышьковистая кислота 651  
Метан, строение молекулы 97, 150  
Металпернат-ион 652  
Метасиликат-ион 652  
Метателлулат-ион 652  
Метателлуровая кислота 652  
Метафосфат-ион 652  
Метафосфорная кислота 652  
Метгемоглобин 578  
Метилртуть 608, 609  
Метилтиоцианат 559  
Метмиоглобин 578

Метод(ы)  
валентных связей (ВС), описание молекулы водорода 82—84  
— — — комплексных соединений 249—252  
— — — сравнение с методами молекулярных орбиталей и кристаллического поля 293, 294



- Метод (ы)  
исследования строения 166—168  
молекулярных орбиталей (МО)  
293, 294  
— — описание двухатомных молекул  $H_2$ ,  $F_2$  84—87  
— — комплексных соединений 282—288  
— — — металлоценов 427—429  
самосогласованного поля 33  
Хартри — Фока 33  
Микроэлементы в биологических системах 595—604  
Миоглобин 577—580  
синтетическая модель 579  
Модель углового перекрывания 288—294  
Молекула (ы)  
водорода, квантово-механическое описание 82—87  
двухатомные 84—97  
деформация геометрии см. Деформация геометрии молекул  
многоатомные 101—106  
без неподеленных пар электронов 146—149  
с неподеленными парами электронов 149—158  
распределение зарядов 110—114  
стереохимически нежесткие 458—465  
хиральные 168  
электронные конфигурации 91  
энергия ионизации 48, 93  
Молибдат-ион 652  
Молибден 394  
биологическая функция 600, 601  
гетерополианионы 479  
диаграмма Латимера 401  
изополианионы 477  
кластеры 507—512  
комплексы 332, 333  
— с азотом 590  
— карбонильные 299, 440  
 $\pi$ -комплексы 446  
сульфид 335  
халькогениды 512  
Монолюмбан 466  
Мультиплетность 38, 617  
Мусковит 468, 471  
Мышьяк  
биологическая функция 599  
гомоциклы 491  
сульфиды 495  
Мышьяковая кислота 651  
  
Надпероксид-ион 93  
НАДФ-Н 573  
Натрид-ион 362  
Натрий  
биологическая функция 597  
галогениды 187  
хлорид 62, 66, 135, 136  
Неметаллы 649  
биохимия 604, 605  
Неон, электронная конфигурация 92  
Нептуноцен 550  
Нернста уравнение 242  
Нефелоуксетические параметры 308  
Нефелоуксетический ряд 282  
Нидо-соединения 500—502  
Никелоцен 432, 433  
Никель 391, 392  
биологическая функция 599  
диаграмма Латимера 403  
карбонилы 407, 409, 412  
комплексы 323, 326, 329, 331, 370, 371, 386, 425  
— изомерия 358  
оксид 135  
Нильсборий 551  
Ниобий  
диаграмма Латимера 401  
изополианионы 477  
кластеры 511, 512  
комплексы 329  
Нитраты 652  
расплавы 237  
Нитрит-ион 105, 153, 652  
Нитрогеназа 591  
Нитрозил-катион 93  
Нитрозилы металлов 419—423  
Нитроил-катион 153, 237  
соли 16  
Нобелий 551  
Нозеан 470  
Номенклатура неорганических соединений 649—655  
  
Объем активации 379  
Оватрансферрин 594  
Озон  
в атмосфере 171, 172  
экологические аспекты действия 607  
Озонид-анион 653  
Оксигемоглобин 357, 578, 580  
Оксид азота 104, 105  
Оксимоглобин 578, 580  
Оксокислоты, основность 202  
Оксоний-ион 554, 653  
Оксоциан 538  
Октакарбонилдникобальт 453  
Октафтороксенонаты 524  
Октаэдрические комплексы  
высоко- и низкоспиновые 291  
изомерия геометрическая 337, 338  
— оптическая 338, 339  
искажения идеальной симметрии 333  
  
Октаэдрические комплексы  
— тетрагональные 272—279, 333, 334  
— тригональные 334  
коэффициент погашения 314  
метод валентных связей 250, 251  
— молекулярных орбиталей 285—288  
модель углового перекрывания 289—291  
теория кристаллического поля 254—258  
 $\pi$ -связывание 295, 377  
 $g$ -фактор 265  
частоты колебаний 300  
энергия стабилизации МО и КП 291  
— COO 269  
Оливии 467  
Олигофосфаны 466  
Олово  
биологическая функция 600  
галогениды 128, 567  
электроотрицательность 568  
Операции симметрии 611  
Оптическое вращение  
дисперсия (ДОВ) 340, 342  
молярное 341  
удельное 341  
Орбитали см. также Гибридные орбитали  
атомные 26, 29—33  
— гибридизация см. Гибридизация атомных орбиталей  
— линейная комбинация 84  
— нечетные 612  
— перекрывание 87—89, 289  
— симметрия и обозначения 31, 616  
— четные 612  
—  $d$ - 29, 31, 253 сл., 561  
— — энергия в полях разной симметрии 281  
—  $f$ - 31, 543  
—  $s$ ,  $p$ - 29—31  
водородоподобные 34  
групповые лиганда 286, 287  
молекулярные двухцентровые 89—97  
— — симметрия 90  
— многоцентровые 101 сл.  
— несвязывающие 101  
— разрыхляющие 84  
— связывающие 84, 90  
Слэтера 42  
 $e_g$ -Орбитали 254  
 $t_{2g}$ -Орбитали 255  
 $\pi$ -Орбитали 89  
 $\sigma$ -Орбитали 89  
Оргелла диаграммы 309—311  
модифицированные 310  
  
Ортоарсенит-ион 651  
Ортованадат-ион 652  
Ортоодная кислота 652  
Ортоклаз 469  
Ортокремниевая кислота 652  
Ортомышьяковистая кислота 651  
Ортоперодат-ион 652  
Ортосиликат-ион 652  
Ортотеллурат-ион 652  
Ортотеллуровая кислота 651, 652  
Ортофосфат-ион 652  
Ортофосфорная кислота 652  
Оси симметрии  
зеркально-поворотные 613  
инверсионные 613  
истинные 613  
несобственные 613  
поворотные 611, 612  
собственные 613  
тождественные 613  
Осмий 394  
диаграмма Латимера 403  
карбонилы 410, 411  
Осмоцен 433, 434, 612, 613  
Основания  
по Аррениусу 192  
по Бренстеду — Лаури 192  
жесткие и мягкие 213—221  
измерение силы 203—209  
по Луксу — Флуду 193  
по Льюису 197, 198  
наивысшие по силе 202, 203  
обобщенное определение 199  
сопряженные 193  
по Усановичу 198, 199  
Отталкивание межмолекулярное 179  
Охрана окружающей среды 606—609  
  
Палладий 394  
диаграмма Латимера 403  
комплексы 323, 324, 350—353  
Паули принцип 35  
Пашена серия 22, 23  
Пентаборан 653  
Пентакарбонилманганат-ион 118  
Пентафторотеллурат-ион 152  
Пербромат-ион 15, 16, 532, 651  
Переходные элементы 39, 357, 385—405 см. также Комплексные соединения, Металлоорганические соединения  
окислительно-восстановительные свойства 395—405  
энергия ионизации 48  
Переходы электронные  
запрещенные и разрешенные 313  
правила отбора 312—315  
— — по Лапорту 313  
спин-запрещенные 312—314, 617  
 $d-d$  314

- Периодическая система элементов 40—44
- Периодичность свойств элементов 553 сл.
- вертикальная 553
- вторичная 554, 566—569
- горизонтальная 553
- диагональная 554—556
- Перманганат-ион 652
- Пероксид-ион 93
- Пероксодисерная кислота 652
- Пероксодисульфат-ион 652
- Перренат-ион 652
- Пертехнат-ион 652
- Пироксены 467
- Пирсона* принцип 213, 218
- Плагиоклазы 469
- Планка* постоянная 648
- Пластохинон 573
- Пластоцианин 574, 576, 577
- Платина 394, 600
- диаграмма Латимера 403
- комплексы 323, 324, 357, 364—367
- с КЧ-3 321
- с КЧ-4 323, 324, 357, 364—367
- с КЧ-5 329
- тиоцианатные, изомерия связи 350
- $\pi$ -комплексы 447, 448
- хлорид, аммиачные комплексы 248
- Плоскоквадратные комплексы (КЧ-4) 322—324
- метод валентных связей 249
- модель углового перекрывания 292, 293
- реакции замещения 363—371
- $\pi$ -связывание 323
- структурные равновесия 357
- теория кристаллического поля 279—282
- цис-транс*-изомерия 324
- Плоскость симметрии 611, 613
- Плутоноцен 550
- Показатель преломления света, изменение в области полосы поглощения 340
- Поле лигандов
- кубическое 259
- октаэдрическое 254—257
- плоскоквадратное 279—282
- сильное (низкоспиновое состояние) 257
- слабое (высокоспиновое состояние) 255, 257
- тетраэдрическое 258—260
- Полевые шпаты 469
- Полиганто*- 438
- Полигалогенид-ионы 528—530
- Полинодид-ионы 529—531
- Поликарбонил-анионы ароматические 492
- Полиметафосфаты 467
- Полинга*
- ионные радиусы 610
- метод валентной связи 82, 249—252
- соотношение между длиной и кратностью связи 165
- теория электроотрицательности 115—117
- Полисульфаны 466, 653
- Политиазил 473, 474
- Политионат-ион 652
- Политионовая кислота 652
- Полифосфазены 486
- Полифосфаты 467
- Полупроводники 140, 143—145
- p*- и *n*-типа 145
- Поляризация ионов 106, 107
- Порфин 571
- Порфириновые циклы 570—572
- Порфирины 671
- Потенциал ионный 106
- Правила
- Гиллеспи 158
- Льюнса 81
- отбора 312—315
- по Лапорту 313
- спиновое 312
- Сиджвика 405, 406
- Слэттера 42
- Фаянса 106
- Хунда 83, 619
- Хюккеля 441
- Чугаева 360
- 18 электронов 405
- Принцип запрета 35
- исключения 35
- максимальной мультиплетности 38
- минимума энергии 34
- Паули 35
- Пирсона* 213, 218
- электроотрицательности 251
- Притяжение дисперсионное 179
- индукционное 178
- межмолекулярное, вклад разных видов 180
- ориентационное 177
- Проводимость дырочная 145
- одномерная 474
- тепловая 143, 144
- электронная 145
- Проводники 141, 142
- Протон, масса покоя 648
- Протонирующие реагенты 229
- Псевдогалогенид-ионы 538
- Псевдогалогены 538
- Псевдопревращение по Берри 169, 170
- Пфунда* серия 22, 23
- Радиус(ы)
- атомные, аддитивность 176
- Бора 648
- валентно-несвязанного атома 173
- ван-дер-ваальсовы 173, 174
- ионные 65—73, 174
- отношения 75—78
- традиционные 610
- эффективные 67—71
- ковалентные 174—176
- кристаллические 67—71
- термохимические 72, 73
- Радон 524
- фторид 518, 524
- Рака* параметры 306, 308
- Расплавы солей 236—241
- Растворимость 188—191
- и размеры ионов 189
- Растворители неводные 223 сл.
- апротонные 231—236
- донорно-акцепторные свойства 231, 232
- классификация 231, 233
- протонные 223—231
- Растворы 222 сл.
- в аммиаке 223—227
- в апротонных растворителях 231—236
- водные 222
- в неводных растворителях 223—236
- в серной кислоте 227—230
- электрохимия 241—245
- энтропия образования 188
- Реакция(и)
- автоионизирования 194
- акватации 376, 377
- ацилирования 430
- внедрения 453, 454
- восстановительного отщепления 452
- замещения нуклеофильного 170
- в октаэдрических комплексах 371—379
- в плоскоквадратных комплексах 363—371
- Курнакова 366
- окислительного присоединения 452
- радикальные 170, 171
- сольволиза 195
- с участием простых ковалентных соединений 168—172
- Фишера — Тропша 456, 457
- Резерфордий 551
- Резонанс 102—105
- Рений 394
- диаграмма Латимера 402
- кластеры 505—507
- комплексы 332, 335
- Рений
- хлорокластеры 510
- Рентгеноструктурный анализ 131
- Ридберга* постоянная 648
- Родий
- диаграмма Латимера 403
- карбонил 413
- карбонилкарбид 413
- кластеры 510
- комплексы 264, 356, 382
- Родоцен 432, 433
- Ртуть 394
- в аммиаке, диаграмма Латимера 245
- галогениды 237
- диаграмма Латимера 400
- комплекс 463
- токсичность 600
- Рубиновый лазер 315
- Рубредоксин 576
- Рутений 394
- диаграмма Латимера 403
- комплексы 333
- Рутоноцен 433, 434
- Рутил 76
- константа Маделунга 58
- кристаллическая решетка 56
- Сверхкислоты 229
- Свинец
- алкильные соединения 608
- астатат 537
- галогениды 567
- экологические аспекты действия 608
- токсичность 601
- электроотрицательность 568
- $\pi$ -Связывание 102, 105
- и изомерия 350 сл.
- в комплексах по методу валентных связей 102, 249—252
- — по методу молекулярных орбиталей 105, 294—302
- с участием *d*-орбиталей 557—563
- с участием *p*-орбиталей 563—566
- p* — *d* 559
- p* — *p* 565
- и *транс*-влияние 368
- и *цис*-эффект 376
- Связь химическая 52 сл.
- банановая 164
- водородная 180—183, 459
- двойная  $Si=Si$  564
- двухцентровая 496
- длина связи см. Длина связи изогнутая 164
- ионная 52 сл.
- ковалентный характер 106
- квадрупольная 507
- ковалентная 81 сл.
- в комплексах соединениях 246 сл., 284

- Связь химическая  
кратность 91  
мю- 443  
полярная 209  
«поперечная» 424  
порядок 91, 92  
трехцентровая двухэлектронная 496, 497  
четверная 17, 18, 507  
четырёхцентровая 559  
экзо- 500  
эндо- 501
- Селен  
биологическая функция 599  
гомоциклы 490  
Селенат-ион 652  
Селенистая кислота 652  
Селенит-ион 652  
Селеновая кислота 652  
Сера  
биологическая функция 597  
гексафторид 148  
гомоциклы 490  
диоксид, экологические аспекты действия 607  
мононитрид полимерный 473, 474  
нитрид 16  
тетрафторид 151  
тетрафторид-оксид 155  
триоксид 487
- Серебро  
астатид 537  
галогениды 187  
диаграмма Латимера 399  
Серная кислота как растворитель 228, 229  
автоионизирование 227  
свойства 227  
шкала кислотности 229
- Сидерохромы 593  
Сиджвика правило определения состава комплекса 405, 406  
Сила кислот и оснований 203 сл.  
и жесткость и мягкость 215, 218  
Силаны 465, 466, 568  
Силикат-ионы  
строение 468  
циклические 486, 487  
Силикаты слоистые 471  
Силовые постоянные валентных колебаний 300  
Симметрия  
операции 611  
орбиталей 31  
пространственная 610  
точечная молекул 610—615  
точечные группы 624, 615  
трансляционная кристаллов 610  
элементы 611  
Синтез-газ 455  
Скандий 388, 389  
кластеры 513
- Скорость света в вакууме 648  
Слэтера  
орбитали 42  
правила расчета константы экранирования 42  
Слэтера — Кондона — Шоттли параметры 306  
Слюды 468  
Смог 607  
Содалит 470  
Соединения  
включения см. Клатраты  
ионные, основные свойства 52—54  
ковалентные, строение и реакционная способность 146 сл.  
номенклатура 649—657  
сэндвичевые 18  
циклические 480—482  
Соль Грэма 487  
Сольватированный электрон 226  
Сольваты 177  
Спектроскопия  
инфракрасная 128, 129, 166  
методы 459, 460  
микроволновая 166  
рентгеноэлектронная 129, 130  
фотоэлектронная 167  
электронная 167  
Сподумен 467  
Сродство  
к протону ионов и молекул 205, 206  
к электрону 49  
— атомов 50  
— молекул и радикалов 51  
Стандартные электродные потенциалы 242, 243, 630—644  
Станнат 568  
Стеллацианин 576  
Степень  
ионности связи 124, 125  
перекрывания орбиталей 289  
Стибин 653  
Стишовит 56  
Сульфат-ион 652  
Сульфит-ион 652  
Сурьма, комплексы 329  
Сфалерит 75, 76  
константа Маделунга 58  
кристаллическая решетка 55  
Таллий, комплексы 324  
Тальк 468, 471  
Танабе — Сугано диаграммы 311, 312, 625—627  
Тантал  
диаграмма Латимера 401  
изополианионы 477  
кластеры 511, 512  
Твердое состояние 132 сл.  
Теллуристая кислота 652  
Теллурит-ион 652  
Темплейтный синтез 362, 363  
Теория см. также Методы  
Вернера координационная 246 сл.  
Гиллеспи отталкивания электронных пар 149, 150, 519, 520  
Гринберга коляризация транс-влияния 367, 368  
кислот и оснований 192 сл.  
кристаллического поля (КП) 252—282, 290  
— — сравнение с ВС 293, 294  
— — — с МО 284, 285  
— — — с моделью углового перекрывания 290  
Льюиса кислот и оснований 197, 198  
отталкивания электронных пар см. Теория Гиллеспи  
поля лигандов 253  
сольво-систем 194—197  
Термисторы 143  
Термы  
правила отбора 618  
расщепление в поле лигандов 303—306, 618  
символы 38, 616  
Тетраборан 497, 498, 653  
Тетрагидридоборат-ион 497  
Тетранитрид тетрасеры 488, 489  
Тетратиоарсенаты 651  
Тетратиомышьяковая кислота 651  
Тетрафосфан 466  
Тетрахлороиодат-ион 152, 153  
Тетрахлорфосфоний 560  
Тетраэдрические комплексы 293  
изомерия 322  
метод молекулярных орбиталей 292, 315  
π-связывание 300 сл.  
теория кристаллического поля 258—260  
энергия СОО 269  
Технециевая кислота 652  
Технеций  
диаграмма Латимера 402  
кластеры 509  
Тиокарбамид 653  
Тиосерная кислота 652  
Тиосульфат-ион 652  
Тиоцианат-ион 538, 653  
Титан 389, 598  
аквакомплекс 273, 274, 324  
диаграмма Латимера 400  
диоксид 56  
Толмена каталитические петли 453 сл., 589  
Торий, иодид 334  
Тортвейтит 467  
Трансферрины 592, 594  
Тремолит 468  
Триалкиламины 205  
Трибутилфосфин 299  
Триванадат-ион 476  
Тридимит 56, 469  
Триодид-ион 527, 529  
Триметилфосфит 299  
Тритиокарбонат-ион 651  
Тритиоугольная кислота 651  
Трифосфан 466  
Тропилия-катион 441  
Турнбулева синь 355  
Углерод  
диоксид 147, 148  
— экологические аспекты действия 607  
дифторид-оксид 148, 154, 155  
монооксид, дипольный момент 423  
— строение молекулы 162  
— электронная плотность 111, 112  
— энергетическая диаграмма МО 113  
термы 618  
фосфид-гидрид 565  
Углы между связями 155  
Угольная кислота 651  
Уилкинсона катализатор 452, 458  
Уксусная кислота  
как растворитель 230, 231  
получение из метанола и диоксида углерода 454  
Ультрамарин 469, 470  
Универсальная газовая постоянная 648  
Унсольда теорема 32  
Уравнение  
Борна 59  
Борна — Ланде 59  
волновое 22—25  
Нернста 242  
Шредингера 23—25  
Уран, комплексы 550, 551  
Ураноцен 549  
ФАД 584  
Фактор поля для разных лигандов 265  
g-Фактор для разных комплексообразователей 265  
Фарадея постоянная 648  
Фаянса правила 106  
Фенакит 467  
Феофитин 572, 573  
Ферменты 583—589  
поджелудочной железы 585  
ингибирование 587—589  
строение и действие 585—587  
Феррат-ион 651  
Ферредоксины 573, 576  
Ферриоксамины 593  
Ферритин 595

Феррихромы 593  
Ферроцен 18, 425, 427—429  
    получение 429  
    реакции 430—432  
    строение 433, 434  
Ферроценофан 462  
Фишера система обозначения оптических изомеров 339  
Фишера — Тропша реакция 456, 457  
Флюорит 76  
    константа Маделунга 58  
    кристаллическая решетка 55, 56  
Фожазит 469  
Фосфаалкены 566  
Фосфазатераен 483, 485  
Фосфазатриен 483—485  
Фосфазены 483—487  
    номенклатура 483  
Фосфам 483, 486  
Фосфат-ионы циклические 487  
Фосфины 557  
Фосфонитрилы 483  
Фосфор  
    белый 492, 565  
    биологическая функция 597  
    галогениды 153, 154, 170, 563  
    имид 494  
    красный 493  
    оксид-трихлорид 195, 234, 235  
    оксиды 493  
    пентафторид 148  
    пентахлорид 163  
    соединения с кислородом 557, 558  
    — с клеточным строением 493  
    сульфиды 494  
    трифторид 299  
    трифторид-оксид 148, 299  
    трихлорид 299  
    фторид-тетрахлорид 560  
    циклооксоанион 491  
    черный 493, 565  
Фосфоресценция 574  
Фотополупроводники 383  
Фотопроводимость 143  
Фотосинтез 570, 572 сл.  
    искусственная модель 574  
Фталацианины 572  
Фтор 555  
    аномалия 535—537  
    биологическая функция 597  
    молекула, энергетическая диаграмма 91  
    радиус атома 173, 175  
    соединения с кислородом 530, 531  
    электроотрицательность 122  
Фторapatит 605  
Фторметаны 163  
Фторводород 111, 653  
Фторортофосфорная кислота 652  
Фторсульфоная кислота 652

Фторхлоруглеродороды (фреоны) 171, 172  
    экологические аспекты действия 608  
Фульминат-ион 538, 653  
Функции  
    волновые см. Волновая функция  
    Леннарда — Джонса 179  
    распределения вероятности 25  
    — радиального 28  
    — углового 29, 31  
    собственные 26  
    6/12 179

Халькогены 649  
Хелат-эффект 358—363  
Хелаты  
    актиноидов 548  
    лантаноидов 547, 548  
    эффект Яна — Теллера 276, 277  
Хлор, биологическая функция 598  
Хлорат-ион 651  
Хлористая кислота 532, 651  
Хлорит-ион 651  
Хлорная кислота 651  
    в серной кислоте 228  
Хлорноватая кислота 651  
Хлорноватистая кислота 651  
Хлороводород 653  
    молекула, энергетическая диаграмма МО 114  
Хлорофилл 572—574  
Хром 389, 390  
    ацетат 17  
    биологическая функция 598  
    галогениды, аммиачные комплексы 248  
    диаграмма Латимера 401  
    карбонилы 407, 409  
    кластеры 508, 509  
    комплексы 264, 302, 307—309, 356  
    оксид 475  
Хромат-ион 651  
Хромовая кислота 651  
Хунда правила 83, 619  
Хюккеля правило 441

Цезий  
    комплексы 324  
    константа Маделунга 58  
    хлорид, кристаллическая решетка 55  
    электронид 227  
Цейзе соль 443  
Цельзиан 469  
Центр  
    инверсии 611, 612  
    симметрии 611, 612  
F-Центр 136

Цеолиты 469, 470  
    для катализа 456  
    синтетические 469  
Цепи неорганические 465—479  
Цианамид-анион 653  
Цианат-ион 538, 653  
Цианид-ион 538, 653  
Циановодород 653  
Цианокобальмин 583—585  
Циглера — Натта катализатор 457  
Циклические соединения 480—492  
    содержащие азот и серу 488, 489  
Циклоборазаны 482, 483  
Циклогексилламин 299  
Циклодиборазан 483  
Циклопентаборазан 483  
Циклопентадиениды металлов 437  
Циклопентадиенил 425  
Циклополифосфины 491  
Циклосиланы 492  
Цинк 39, 393  
    биологическая функция 599  
    диаграмма Латимера 400  
    комплексы 324, 330, 331  
    сульфид, кристаллическая решетка 55  
Цинтля соли 362  
Циркон 467  
Цирконий, диаграмма Латимера 400  
Цитохромы 572, 574, 575, 579

Чугаева правило 360

Шкала кислотности растворителей 229  
Шпинели 139, 270  
    с обращенной структурой 271  
    хромовые 271

Щелочные элементы 649  
    галогениды 62, 78, 187  
    — расплавы 238, 239  
    комплексы с краун-эфирами 361  
    надпероксиды 226  
    растворы в аммиаке 225, 226  
Щелочноземельные элементы 649

Экранирование ядра 41  
    константа 41—43  
Электрод  
    литиевый 245  
    медный 242  
    стандартный водородный 241, 245  
    цинковый 242  
Электродные потенциалы стандартные  
    в воде 630—644  
    в жидком аммиаке 645—647  
Электродвижущая сила 242  
Электролиты твердые 138, 139

Электрон (ы)  
    масса покоя 648  
    спаренные 35  
Электрониды металлов 227  
Электронная плотность 28  
    двухатомных молекул 95, 96, 111, 112  
    изображение 30  
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 283  
Электроотрицательность групп атомов 122, 123  
элементов 114—123  
    — по Малликену — Джаффе 115, 119—121  
    — по Олреду — Рохову 115—117  
    — по Полингу 115—117  
    — по Сандерсону 116  
    — и сила кислот и оснований 118  
    — и ширина запрещенной зоны 143, 144  
Электрохимия растворов 241—245  
Элементарная ячейка 55, 56  
Элементы симметрии 611  
Элементы химические  
    первого и второго периодов 554—557  
    распространенность в земной коре и природных водах 602  
    следующие за актиноидами 551—553  
    третьего и последующих периодов 557 сл.  
Энантиомеры см. Изомеры оптические  
Энзимы 583  
Энергия  
    ван-дер-ваальсового взаимодействия 179  
    Гиббса образования раствора 188, 190  
    — электрохимического процесса 242  
Дебая 178  
    нон-дипольного взаимодействия 176  
    ионизации атомов 44—47  
    — — переходных элементов 386  
    — двухатомных молекул 93  
    — молекул и радикалов 48  
    ионного резонанса 115, 176  
    ионной решетки 56—60  
Кеезома 177  
кислотно-основного взаимодействия 627—631  
кристаллической решетки 56—60, 62, 187  
Лондона 179  
Маделунга 176, 209  
нулевая 60  
обменная 87, 260, 261

**Энергия**

- орбитали 48
- отталкивания атомов 82, 179
- ионов в решетке 59
- электронов 260, 261
- притяжения 180
- между ионом и наведенным диполем 178
- разрыва связи 92, 183
- расщепления 255, 257, 259—260, 262—266
- связи 619—625
- спаривания электронов 256, 260—262
- стабилизации активированного комплекса 373
- кристаллическим полем (СКП) 255, 256, 258
- — — доказательства наличия 266—268
- — — октаэдрическим полем 255, 256, 258, 262
- — — тетраэдрическим полем 260, 262
- молекулярной орбиталью (СМО) 290, 291
- октаэдрического окружения (СОО) 269—272
- сублимации 187
- электронных подуровней 34
- электроотрицательности 210
- электростатическая 57

**Энстатит 467****Энтальпия**

- атомизации 61
- гидратации катионов 108
- диссоциации галогенидов германия, олова, свинца 567

**Энтальпия**

- ионизации свободных катионов 65
- кислотно-основного взаимодействия по Льюису 209
- образования ионного кристалла 61
- раствора 189
- разложения солей 108
- сольватации 189
- Энтеробактерии 593, 594
- Энтропия образования раствора 188
- ЭПР 459
- Этилендиамин, *gosh*-конформеры 343
- Эффект(ы)
  - Бора 578
  - Голдберга 581
  - Дебая 178
  - Кеезома 177
  - Коттона 342
  - Лондона 179
  - Мессбауэра 127
  - нефелоауксетический 283
  - нивелирования силы кислот и оснований 195
  - Яна — Теллера 272—279
- транс*-Эффект кинетический 367
- цис*-Эффект 376, 377
- Ядерный гамма-резонанс 127
- Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) 126, 459
- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 128, 167, 301, 459, 460
- Ядро, эффективный заряд 41, 43
- Яды каталитические 451
- Яна — Теллера эффект 272
- Ячейка элементарная 610

**Научное издание**

Дж. Хьюи

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**Строение вещества**  
**и реакционная способность**

Редакторы Г. И. Белая, Л. Н. Николаева

Художник Б. А. Котляр

Художественный редактор К. К. Федоров

Технический редактор Ю. А. Пантелева

Корректор Л. В. Лазуткина

ИБ № 1922

Сдано в наб. 03.10.86. Подп. в печ. 28.01.87. Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага кн. журнальная. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 43,5. Усл. кр.-отг. 43,63. Уч.-изд. л. 51,19. Тираж 10 000 экз. Заказ № 324. Цена 5 р. 70 к. Изд. № 3123

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,  
 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 193144, Ленинград, ул. Моисеевко, 10